



Étude des processus de nucléation dans l'atmosphère

Hervé Venzac

► To cite this version:

Hervé Venzac. Étude des processus de nucléation dans l'atmosphère. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21856 . tel-00730608

HAL Id: tel-00730608

<https://theses.hal.science/tel-00730608>

Submitted on 10 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 1856

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(UFR Sciences et Technologies)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°578

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(Spécialité : Physique de l'atmosphère)

Par

Hervé Venzac

Titulaire du Master spécialité physico-chimie de l'atmosphère et du climat

Étude des processus de nucléation dans l'atmosphère

Thèse dirigée par :

Paolo Laj et Karine Sellegri

Commission d'examen :

Président

Alfons Schwarzenboeck (LaMP, Clermont-Ferrand)

Rapporteurs

Christian George (IRCELYON, Lyon)

Eric Villenave (ISM, Bordeaux)

Examineurs

Emeric Frejafon (INERIS, Verneuil-en-Halatte)

Laurent Gomes (CNRM, Toulouse)

Remerciements

Je remercie tout d'abord Nadine Chaumerliac et Wolfram Wobrock, directeurs successifs du LaMP pour leur accueil dans le laboratoire.

Merci à tous les membres de mon jury, pour avoir pris le temps de bien vouloir juger mon travail et pour tous leurs conseils.

Je remercie mes deux directeurs de thèse Paolo Laj et Karine Sellegri, pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur soutien ainsi que leur aide. Je les remercie pour toutes les choses que nous avons réalisées que ce soit au niveau de l'expérimentation, du traitement de données et autres. Je les remercie également pour leur gentillesse, leur écoute et tous leurs conseils. Grâce à eux mes trois années de thèse se sont merveilleusement bien déroulées.

Je tiens à remercier également toute l'équipe avec laquelle j'étais en étroite collaboration. Je remercie tout d'abord Paolo Villani qui m'a appris énormément de chose et qui a répondu à beaucoup de mes questions. Je pense aussi, bien entendu, à toutes les personnes impliquées dans la maintenance des différentes stations de mesures. Pour cela je remercie Jean-Marc Pichon pour toutes les montées au puy de Dôme et ses conseils en Labview. Je remercie également David Picard, pour son aide précieuse pour le développement des appareils de mesures et toutes ces bonnes idées. Merci à Michel Rahon, maintenant à la retraite, pour son travail en mécanique d'excellente qualité et dans un temps toujours plus court. Merci à tous ceux avec qui j'ai travaillé dans le cadre du puy de Dôme, Lauréline Bourcier, Pierre Chausse, Olivier Laurent, Vincent Michaud... De la même manière je remercie également toute l'équipe d'ABC-Pyr pour la station installée au Népal.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer, de près ou de loin, Guillaume Mioche, Christophe Goubeyre, Alfons Schwarzenboeck, Géraud Momboisse, Ralf Weigel, Julien Boulon, toute l'équipe de l'observatoire et tous ceux que j'oublie.

Je tiens à remercier toute ma famille qui m'a toujours soutenu, et notamment ma femme, Patricia et ma fille, Evane.

Table des matières

1. Introduction	9
1.1. Pourquoi s'intéresser à la nucléation ?	9
1.2. Evènements de nucléation en atmosphère naturelle	14
2. Les théories de la transformation gaz/particules	17
2.1. Thermodynamique de la formation d'une particule d'aérosol	17
2.2. Croissance de la population d'embryons de particules	20
3. Sites et méthodes de mesure	25
3.1. Sites	25
3.1.1. Puy de Dôme	25
3.1.2. Everest	27
3.2. Instrumentation	30
3.2.1. Description	30
3.2.1.1. Le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	30
3.2.1.2. L'Air Ion Spectrometer (AIS)	34
3.2.1.3. Le Neutral Air Ion Spectrometer (NAIS)	36
3.2.2. Calibrage des appareils de mesure	37
3.2.2.1. Scanning Mobility Particle Sizer	37
3.2.2.2. Air Ion Spectrometer	45
3.2.2.3. Comparaison AIS / NAIS	46
3.2.2.4. Comparaison NAIS/SMPS	48
3.2.2.5. Whole Air Inlet (WAI)	50
4. Analyse des propriétés physiques de l'aérosol au puy de Dôme ..	54
4.1. Spectre dimensionnel (selon masse d'air), article soumis à ACP	54
Seasonal variation of aerosol size distributions in the Free Troposphere and Residual Layer at the puy de Dôme station, France	55
Abstract	55
1. Introduction	56
2. Sampling techniques and site	58
3. Seasonal and diurnal variability	60
3.1. Particle number concentrations	60
3.2. Size distributions	61
4. Links between Aerosol physical properties and the air mass origin	65

4.1. Seasonality of the boundary layer air reaching the puy de Dôme.....	65
4.2. Seasonality of air mass types reaching the puy de Dôme	67
4.3. Nighttime seasonality of a given trajectory path.....	67
5. Size distributions in the free troposphere/residual layer according to air mass types..	68
Summary and Conclusions	71
References	74
4.2. Nucléation au puy de Dôme : mise en évidence, article publié dans le Boreal Environment Research (Venzac et al. 2007).....	83
Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France.....	85
Abstract	85
1. Introduction	86
2. Materials.....	87
3. Results	89
3.1. Classification of nucleation events with AIS data	89
3.2. AIS data reduction	93
3.3. Influence of the condensational sink.....	97
3.4. Effects of the presence of a cloud	99
4. Conclusions	101
References	103
4.3. Caractérisation des événements de nucléation au puy de Dôme.....	105
4.3.1. Fréquence de nucléation.....	106
4.3.1.1. Analyse saisonnière.....	106
4.3.1.2. Influence des paramètres météorologiques et de la composition atmosphérique	108
4.3.1.3. Influence des masses d'air.....	111
4.3.2. Caractéristiques des événements de nucléation	114
4.3.2.1. Caractérisation du facteur de grossissement - Growth Rate (GR) -	114
4.3.2.2. Le taux de formation de particules (J).....	115
4.3.3. Impact du Nuage	118
4.3.3.1. Statistiques	118
4.3.3.2. Cas particuliers	122
4.3.4. Extension verticale de la nucléation.....	127
5. Analyse des propriétés de l'aérosol, observatoire ABC-Pyr, Népal	132

5.1. 1 ^{er} résultat obtenu à la station ABC-Pyr, article publié dans Science of the total environment (Bonasoni et al., 2008).....	132
The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements.....	133
Abstract	133
1. Introduction	134
2. The measurement site and the ABC-Pyramid Observatory	135
3 First measurements and preliminary results.....	139
3.1 Meteorological characterisation of pre-monsoon and monsoon seasons.....	139
3.2 Aerosol particle characterisation.....	141
3.3 Aerosol Optical Depth	143
3.4 Surface O ₃	144
3.5 Halogenated Compounds	146
4 Conclusions	147
References	150
5.2. Evènements de nucléation, article publié sur PNAS.....	154
High Frequency New Particle Formation in the Himalayas.....	155
Abstract	155
1. Introduction	156
2. Experimental Results and Discussion	157
3. Methods.....	162
References	166
Figure and Table Captions	168
6. Conclusions et perspectives.....	173
7. Références :	177
8. Table des figures, schémas et tableaux :.....	183
9. Annexe.....	187

1. Introduction

1.1. *Pourquoi s'intéresser à la nucléation ?*

Le changement climatique est l'un des plus grands enjeux environnementaux auquel nos sociétés auront à faire face et auquel elles devront répondre par des politiques de développement durable à la fois à l'échelle du globe et aux échelles régionales. Une augmentation, même limitée, de la température moyenne de la Terre aurait des conséquences importantes sur l'agriculture, les forêts et les cycles hydrologiques, et plus généralement sur la biosphère. Ces changements sont susceptibles d'être couplés à des perturbations locales et régionales comme l'illustrent les problèmes de pollution photochimique dans les zones urbaines, les récentes tempêtes, les épisodes de précipitations intenses ou les dommages aux écosystèmes naturels. Il existe cependant une incertitude considérable dans l'évaluation du réchauffement planétaire et de ses conséquences au niveau régional.

L'aérosol atmosphérique, défini comme une population de particules (solide, liquide ou mixte) en suspension dans l'air, est au centre de ces préoccupations et de ces incertitudes. Eléments essentiels de la composition atmosphérique, les particules jouent un rôle important tant sur la qualité de l'air que sur le bilan radiatif de la terre.

Les teneurs très élevées de particules fines dans les atmosphères urbaines et péri-urbaines sont responsables des phénomènes de réduction de visibilité atmosphérique et surtout, entraînent une pollution de l'air dangereuse pour la santé, probablement responsable chaque année en Europe de centaines de milliers d'hospitalisations et de dizaines de milliers de décès (Wichmann & Peters, 2002; Stieb, Judek & Burnett, 2002). Des matériaux cancérogènes reconnus sont également identifiés parmi les particules atmosphériques. Une estimation montre que pour une augmentation en masse de 10 g m^{-3} , l'accroissement de la mortalité quotidienne serait de 0,5% (Brunekreef & Holgate, 2002). De nombreuses études montrent que, dans les zones péri-urbaines, les dépassements des valeurs limites sont majoritairement causés par des dépassements relatifs aux teneurs en particules, en particulier en période hivernale. Elles sont, en outre, à l'origine de la détérioration de monuments historiques par l'action de leur composante acide sur le calcaire et le marbre. La source principale d'information sur la pollution particulaire provient des réseaux de surveillance de la qualité de l'air qui assurent le suivi de la masse de particules $<10\mu\text{m}$ (PM10) et, sur quelques stations, de la masse de particules $<2,5 \mu\text{m}$ (PM2,5). Malheureusement, ces mesures

sont effectuées en zones urbaines ou péri-urbaines, n'apportant pas les informations pertinentes à une vision synoptique des problèmes de pollution particulaire. A titre indicatif, la directive européenne 1999/30/CE fixe les valeurs limites journalière et annuelle pour les particules PM10 dans l'air ambiant (à l'exclusion donc des lieux de travail) pour la protection de la santé humaine ainsi que la date à partir de laquelle ces valeurs doivent être respectées. Au 1^{er} Janvier 2010, la concentration limite moyenne annuelle sera de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les travaux de Putaud et al. (2004) montrent que ces valeurs limites sont atteintes, voir dépassées dans la plupart des sites de mesure en Europe même en zones naturelles. Ces études montrent aussi que ces critères basés sur la masse, ne sont pas adéquats pour décrire une pollution essentiellement constituée de particules très fines, représentant une masse très faible mais qui, de part leur diamètre centré autour de 100 nm, pénètrent très facilement au niveau de l'appareil respiratoire. De fait, la concentration en nombre de particules apparaît comme un paramètre pertinent en terme de qualité de l'air.

Les aérosols atmosphériques jouent également un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre mais les mécanismes par lesquels ils influencent le climat sont extrêmement complexes et mal appréhendés. Les effets directs et indirects des aérosols restent, en 2007, la source principale d'incertitude sur le forçage anthropique (IPCC, 2007). Les forçages radiatifs direct et indirect, estimé entre 0 et $-1,5 \text{ W m}^{-2}$ pour la composante directe et entre 0 et -2 W m^{-2} pour la composante indirecte (moyenne globale annuelle) dépendent tout deux de propriétés intrinsèques de l'aérosol (taille, composition chimique) qu'il est difficile de prévoir a priori sur la simple connaissance des émissions. Ce forçage est donc variable spatialement et temporellement suivant la nature de l'aérosol et de son temps de séjour de quelques jours dans la troposphère. De fait, des impacts radiatifs dus aux aérosols de plusieurs dizaines de W m^{-2} sont fréquemment estimés à des échelles spatiales ou temporelles plus courtes que les moyennes annuelles sur lesquelles se basent les comparaisons des forçages de gaz à effet de serre (GES) et d'aérosol.

La problématique liée au forçage radiatif indirect, ou semi-direct, des aérosols est encore plus complexe et est souvent abordée au travers de l'effet Twomey. Cet effet décrit l'augmentation du nombre de gouttelettes et la diminution de leur rayon moyen en réponse à une augmentation du nombre de noyaux de condensation (CCN). Cet effet est potentiellement accompagné d'une rétroaction des aérosols sur les nuages (effet semi-direct) via la modification de leur dynamique, en raison de la modification du bilan énergétique du nuage. Ce problème est complexe et explique pourquoi l'évaluation quantitative des effets Twomey

et semi-direct reste, parmi les différents forçages anthropiques connus, la plus incertaine. La difficulté principale pour réduire cette incertitude provient de la complexité de tenir compte à la fois de l'action des aérosols sur les nuages et des rétro-actions. De nouveau, les propriétés intrinsèques de l'aérosol jouent un rôle important, en particulier pour prévoir la fraction d'une population d'aérosols pouvant servir de CCN.

On le voit, la masse, la composition chimique mais donc aussi la taille et le nombre sont les paramètres des plus pertinents pour quantifier l'impact des particules sur le climat et la santé. Ces deux derniers paramètres sont extrêmement variables dans l'espace et le temps. Les concentrations en nombre peuvent atteindre des valeurs très importantes (de 10^5 à 10^7 particules cm^{-3}) dans les environnements urbains alors qu'elles ne dépassent pas quelques milliers (10^2 à 10^4 particules cm^{-3}) en zones rurales ou naturelles. De même, le diamètre des particules peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micron suivant le mécanisme ayant permis la formation de la particule.

On trouve dans la littérature à la fois des classifications des sources basées sur leur origine (sources anthropique, marine, biogénique, volcanique) et des classifications, certainement plus judicieuses, basées sur le mode de formation des particules. Ainsi, on peut distinguer deux types d'aérosols :

- les particules primaires qui sont les particules émises directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide comme par exemple les aérosols minéraux résultant de l'érosion des sols, les sels de mer (embruns), les cendres volcaniques, la suie mais aussi, en milieu urbain des particules résultantes de l'usure des pneumatiques ou des catalyseurs équipant les véhicules légers, de la remise en suspension par le passage de véhicules urbains des particules déposées sur la chaussée, ...

- les particules secondaires qui sont en revanche directement formés dans l'atmosphère, par des processus de conversion de gaz en particules. Ainsi, une bonne partie des sulfates et des nitrates, certains métaux, la majorité des particules organiques présentes dans l'atmosphère sont des aérosols secondaires.

Les aérosols qui peuvent être classés en 4 grands modes dimensionnels: le mode grossier, pour les particules supérieures à $1\mu\text{m}$, le mode d'accumulation, entre $0,1$ et $1\mu\text{m}$, le mode Aitken, entre 10 et 100nm et le mode nucléation ou ultrafin pour les particules entre 1 et 10nm . La figure 1.1-1 illustre les différents modes d'aérosols possibles dans l'atmosphère.

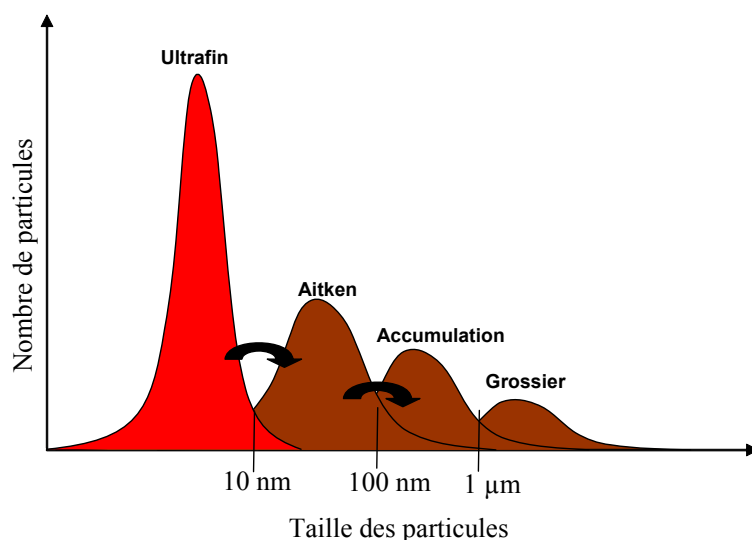


Figure 1.1-1 Les différents modes de particule atmosphérique possible

La concentration en nombre de particules est généralement dominée par les aérosols de petites tailles (submicroniques) formés pour une majorité d'entre-elles de manière secondaire à partir de précurseurs gazeux soit par nucléation hétérogène par condensation sur la surface de particules existantes, soit par nucléation homogène, c'est-à-dire par coalescence de molécules gazeuses sur elles-mêmes. Ces mécanismes sont illustrés sur la figure 1.1-2.

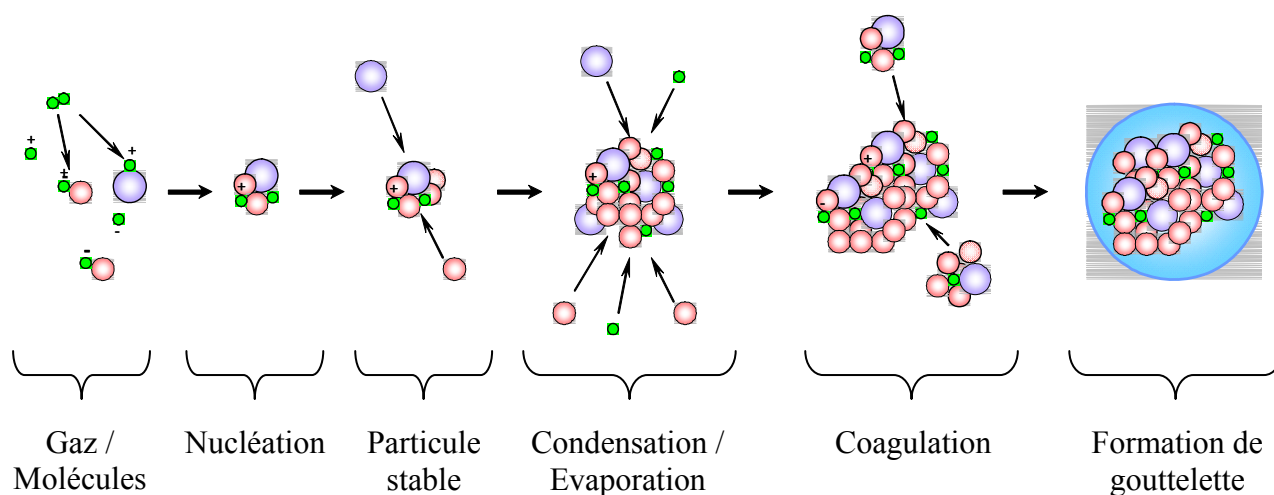


Figure 1.1-2 Schématisation de la formation de nanoparticules par nucléation homogène, puis de leur croissance par nucléation hétérogène

Ce dernier processus est complexe et encore mal compris. Les scientifiques ont longtemps considéré que compte tenu de la présence de concentrations substantielles de particules de Aitken (50-100 nm) dans tous les compartiments de l'atmosphère, le processus de nucléation restait un phénomène très peu fréquent dans l'atmosphère. Les progrès

technologiques dans la détection de nanoparticules, en particulier dans la gamme dimensionnelle (5-10 nm), ont permis de mettre en évidence que des événements de nucléation pouvaient se produire sous différentes conditions atmosphériques. Si l'étendue spatiale et temporelle de ces événements était confirmée, ce processus agirait alors comme une source importante de particules vers la troposphère libre pouvant être en partie responsable du contrôle du nombre de particules à grande échelle dans l'atmosphère. Une seule étude pourtant - Spracklen et al. (2006) – a tenté de quantifier la contribution des événements de nucléation sur la concentration totale en aérosols.

L'occurrence d'épisodes de nucléation pourrait également poser des problèmes sanitaires. Le développement des nanotechnologies a en effet mis en lumière les problèmes sanitaires liés à l'utilisation des nanomatériaux. Des groupes de travail ont ainsi mis en évidence que les nanomatériaux pouvant présenter des dangers pour la santé étaient en particulier ceux présents à l'air libre, comme les nanoparticules. Cette toxicité potentielle dérive de la grande réactivité de surface des nanoparticules, de leur capacité à traverser les membranes des cellules et à être inhalées par les organismes (Oberdörster, 2001). Les concentrations extrêmement importantes de nanoparticules détectées lors d'épisodes de nucléation, pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers de nanoparticules par cm^3 d'air sont comparables à celles détectées dans des milieux industriels. Elles sont clairement susceptibles de produire des effets sur la santé des populations exposées. De façon similaire, si de tels événements sont mis en évidence de manière systématique en atmosphère urbaine, il n'est pas à exclure qu'ils puissent aussi se produire dans l'air intérieur.

Si cette production de nanoparticules atmosphériques se révélait effectivement plus facile que prévu, ceci aurait des impacts importants aussi bien au niveau climatique qu'au niveau de la qualité de l'air dans les zones urbaines. Mais la présence de très fortes concentrations de nanoparticules dans les zones urbaines remet également en question les théories de production de particules à partir des précurseurs gazeux (la nucléation) que l'on considérait limitée à certaines zones spécifiques de l'atmosphère (milieux peu concentrés en particules). Les causes de ce mécanisme de nucléation sont très complexes et les mécanismes et les espèces chimiques impliquées dans la formation de nouvelles particules peuvent être différents d'un environnement à l'autre. D'après les connaissances actuelles, deux étapes sont nécessaires à la production de nouvelles particules par conversion gaz-particule. Premièrement, un embryon critique, ou groupement thermodynamiquement stable de l'ordre d'1 nm, doit être formé par coalescence des gaz précurseurs (nucléation homogène). Ensuite, ces groupements stables croissent assez rapidement, par coagulation et/ou condensation

(nucléation hétérogène), vers des particules de l'ordre de 3-4 nm (formation de particules) avant d'entrer en collision par diffusion avec de plus grosses particules préexistantes. Nous aborderons la théorie de la nucléation dans le chapitre 2 de cette thèse.

Une approche intégrée du processus de nucléation doit être entreprise pour mieux évaluer l'importance de ce phénomène à diverses échelles. Ce travail passe par une meilleure connaissance des conditions environnementales favorisant les épisodes de nucléation et par une meilleure compréhension des processus impliqués dans la nucléation (en particulier les gaz ou ions précurseurs) pour pouvoir proposer une modélisation réaliste et validée de ces processus. Ainsi, il est à l'heure actuelle difficile de modéliser la formation de nouvelles particules ainsi que leur impact sur la santé et sur l'environnement, sans connaître les espèces chimiques mises en jeu et les conditions météorologiques, dynamiques et thermodynamiques favorisant la nucléation. L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à la compréhension de ce processus à la fois par une approche métrologique et par une approche théorique.

1.2. *Evènements de nucléation en atmosphère naturelle*

Aitken (1897) fut le premier à rendre compte d'éléments de preuve pour la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère mais ce processus a longtemps été considéré comme anecdotique. Ce n'est que depuis le développement dans les années 90 de nouveaux instruments pour la mesure de la distribution en taille des nanoparticules que de nombreuses expériences et mesures in situ ont montré que ce phénomène se produisait dans de nombreuses conditions différentes et parfois à des fréquences très élevées. Une description détaillée des techniques utilisées pour la détection des nanoparticules incluant les développements effectués au LaMP dans le cadre de ce travail se trouve dans le chapitre 3. Un papier de Kulmala et al. (2004) résume les observations récentes de la formation de particules et de la croissance. Au total, ces mesures couvrent un large éventail de lieux géographiques et de conditions ambiantes.

Ainsi, des évènements de nucléation homogène (nucleation bursts) ont été mis en évidence dans les atmosphères marines (O'Dowd et al., 2002), dans les forêts boréales (Mäkelä et al., 2000) et en zones urbaines (Birmili et al. 2000). Les mesures effectuées dans la couche limite sont assez diverses et nombreuses. Par exemple des évènements de nucléation ont été observés de l'extrême Nord sub-arctique de la Laponie jusqu'à la forêt boréale

(Kulmala et al. 1998; Mäkelä et al. 1997), ainsi qu'en Antarctique (Ito, 1993). De la même manière, plusieurs études mettent en évidence la formation de nouvelles particules dans des milieux pollués comme des zones périurbaines (Väkevä et al. 2000, Stratmann et al. 2003) et urbaines (Woo et al. 2001). O'Dowd et al. (1999) ont montré l'importance de ce phénomène pour les environnements côtiers, avec un nombre de particules pouvant dépasser les 10^6 # cm^{-3} , et Weber et al. (1997) pour un site éloigné des sources.

Des études menées dans la troposphère libre, et en particulier près des nuages et à proximité de la tropopause, ont détecté un grand nombre de très petites particules. Twohy et al. (2002) résument notamment la détection de nouvelles particules autour des nuages. Ces mesures sont effectuées par des instruments embarqués en avion sur de courtes périodes ce qui implique des limites de représentativité des mesures.

Les mesures en altitude permettent de documenter les propriétés des aérosols en haute atmosphère sur de plus longues périodes et d'étudier l'influence du transport longue distance et la variabilité des aérosols sur une échelle régionale.

Des études sur les aérosols ont déjà été menées en haute altitude sur un site alpin situé à 3580 m (Nyeki et al. 1998, Weingartner et al. 1999) ainsi que sur un site situé à l'Est des Rocheuses à 3070 m (Weber et al. 1997). Ils ont mis en évidence, lors de campagnes intensives, la formation de nouvelles particules.

Ce travail de thèse est une contribution au suivi d'évènements de nucléation dans les divers environnements de la troposphère. Compte tenu du fait que les mécanismes de la nucléation ne sont pas encore bien compris, il est important de documenter les conditions favorisant ce processus. Nous avons la chance d'avoir à disposition deux sites qui ont un emplacement géographique intéressant, le puy de Dôme et la station Himalayenne et c'est autour des mesures sur ces deux sites que notre travail est organisé. Ces deux sites sont également décrits dans le chapitre 3 de cette thèse.

Le chapitre 4 s'intéresse aux études menées sur le site du puy de Dôme (1465 m au dessus de la mer). Il est soumis à des conditions environnementales diverses. Il peut se situer dans la troposphère libre comme dans la couche limite, et par conséquent il peut être également à l'interface de ces deux couches. De plus, il se situe à environ 50 % du temps dans les nuages. Cela fait donc différentes conditions sous lesquelles nous pouvons étudier ce phénomène de formation de nouvelles particules. Malgré le positionnement difficile de la hauteur de la couche limite, nous tenterons d'en estimer l'impact sur l'apparition d'évènements de nucléation, et nous nous intéresserons aux paramètres qui ont le plus d'influence sur la formation de ces nouvelles particules. Dans ce but, nous utiliserons des

mesures complémentaires à celles acquises au sommet du puy de Dôme, sur le site de Opme. Opme, est situé dans une zone rurale à une dizaine de kilomètres au Sud-Ouest de Clermont-Ferrand (45° 43' 00" N; 3° 5' 30" E), à une altitude de 660 m au dessus de la mer.

L'extension verticale de la nucléation est un sujet d'étude important, auquel nous nous sommes intéressés plus au-delà des mesures du puy de Dôme. Le chapitre 5 décrit les résultats obtenus à la station ABC Pyramide installée au pied de l'Everest et qui présente des caractéristiques inédites puisque des mesures en continu à plus de 5000 mètres n'avaient pas encore été faites.

Pour chacun des sites, nous nous intéresserons donc aux variations long terme des spectres dimensionnels de particules et à l'identification des épisodes de nucléation. Ce travail est présenté autour de plusieurs publications acceptées à des revues scientifiques.

2. Les théories de la transformation gaz/particules

Les mécanismes de la nucléation impliquent des processus complexes et variés qui dépendent en partie des conditions atmosphériques sous lesquelles ils sont initiées. De fait, plusieurs théories ont été élaborées mais qui, dans tous les cas, passent par deux étapes fondamentales (Kulmala et al. 2004b):

1. La première étape consiste en une nucléation homogène de regroupements stables du point de vue thermodynamique.
2. La seconde est la croissance de ces regroupements par la condensation jusqu'à des tailles de particules dont le temps de vie atmosphérique est plus significatif (typiquement supérieures à 3 nm). Il faut donc que cette croissance soit suffisamment rapide pour éviter que les regroupements ne coagulent avec les particules déjà préexistantes.

Les paramètres importants pour caractériser la formation de nouvelles particules sont le taux de formation de ces particules ainsi que leur taux de croissance.

2.1. Thermodynamique de la formation d'une particule d'aérosol

La première étape du passage de l'état gazeux à l'état solide d'un ensemble de molécules se réalise si l'énergie du système est plus faible à l'état solide qu'à l'état gazeux. On caractérise donc l'énergie libre de Gibbs G pour décrire le potentiel thermodynamique du système pour l'étude du processus de nucléation dans l'atmosphère. A température et pression données, un système thermodynamique fermé va être en équilibre lorsque G est minimal. Si nous considérons une substance A avec une pression de vapeur p_A , sa pression de vapeur d'équilibre pour une surface plane de liquide A est $p_{A\infty}$. Si la substance est supersaturée dans la phase gaz ($p_A > p_{A\infty}$) et loin de toutes autres surfaces sur lesquelles les molécules en phase gaz pourraient condenser, le système est métastable et les molécules vont généralement préférer subir une transition de phase vers la phase condensée pour minimiser la valeur de G . De la même manière, pour l'atmosphère, nous considérons le changement de l'énergie de

Gibbs qui accompagne la formation d'une particule d'élément A avec un rayon R_p . Il faut tenir compte de l'aspect incurvé de la particule.

Pour une seule substance A la thermodynamique de la nucléation est donnée par :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R_p^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (\text{Seinfeld et Pandis 1998}) \quad (\text{A})$$

Cette équation nous donne le changement de l'énergie libre G comme une fonction du rayon des particules formées R_p . S est le rapport de saturation, $S = p_A / p_{A\infty}$, k est la constante de Boltzmann, T la température, v_l est le volume occupé par la molécule et σ la tension de surface.

On peut noter que si $S < 1$ alors le premier terme de la formule A devient positif et par conséquent ΔG augmente en suivant R_p . En revanche si $S > 1$, alors ΔG contient un terme positif et un négatif. Pour des petites valeurs de R_p la tension de surface domine, et le comportement de ΔG est similaire au cas $S < 1$. Lorsque R_p augmente le premier terme de droite de la formule A devient de plus en plus important pour que G atteigne une valeur maximum G^* à R_p^* et ensuite il décroît.

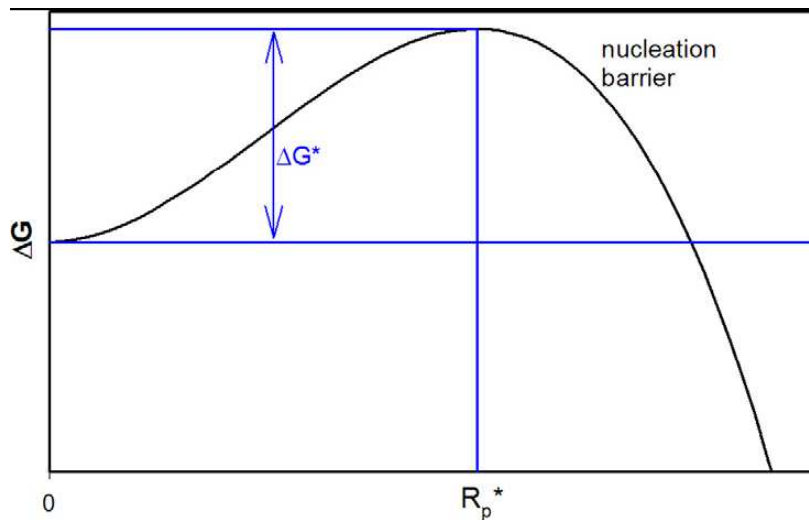


Figure 2.1-1 Variation de l'énergie libre en fonction du rayon des particules (Curtius 2006)

Le maximum de la barrière de la nucléation définit le rayon critique. Une fois que la taille critique est atteinte, la particule va grossir par condensation de molécules en phase gaz. Au contraire, si le rayon critique n'est pas atteint, la particule va spontanément s'évaporer.

La position du ΔG^* et par conséquent la valeur du rayon critique R_p^* peuvent être déterminées :

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \sigma R_p^{*2} = \frac{4}{3} \pi \sigma \left(\frac{2 \sigma v_l}{kT \ln S} \right)^2 \quad (\text{Seinfeld et Pandis 1998}) \quad (\text{B})$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Kelvin.

Pour quantifier le nombre de particules formées, il est possible d'exprimer un taux de formation J de ces nouvelles particules :

$$J = \left(\frac{2 \sigma}{\pi m_1} \right)^{1/2} \frac{v_l N_1^2}{S} \exp \left(- \frac{16 \pi}{3} \frac{v_l^2 \sigma^3}{(kT)^3 (\ln S)^2} \right) \quad (\text{Seinfeld et Pandis 1998}) \quad (\text{C})$$

où N_1 est le nombre de molécules et m_1 leur masse.

En atmosphère naturelle, cette première étape de la nucléation homogène est classiquement associée à la présence d'acide sulfurique et fait appel à des mécanismes de nucléation bimoléculaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ou trimoléculaire. De fait, la détection expérimentale d'événements de nucléation est souvent associée avec une augmentation de SO_2 et du rayonnement UV (Kulmala et al. 2001b), ou directement aux variations des concentrations de H_2SO_4 (Fiedler et al., 2005). Malheureusement, la théorie classique de nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sous-estime considérablement la fréquence et l'intensité des événements (Stanier et al. 2004, Zhang et al. 2004). Pour cette raison, la présence d'autres espèces telles que l'ammoniac et / ou des organiques est souvent invoquée pour expliquer la nucléation et la croissance des noyaux. Dans une certaine mesure, cette hypothèse est appuyée par de récentes études sur le terrain et la modélisation, ce qui suggère que la nucléation ternaire ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$) peut être un mécanisme efficace et fréquent pour la formation des particules dans la troposphère (Berresheim 2002) et que la croissance des nouveaux noyaux (1-3 nm de diamètre) nécessite souvent la participation d'espèces autres que H_2SO_4 et H_2O (Kerminen 1999). Ceci implique d'identifier les composés responsables de la formation de nouvelles particules et de la croissance en atmosphère naturelle, de pouvoir suivre les variations des précurseurs gazeux et/ou la composition chimique et la dynamique des particules ultrafines.

Les grandeurs telles que le taux de formation de particules de rayon critique i sont difficiles à calculer dans une atmosphère réelle à partir des formules de thermodynamique, par manque d'informations telles que le nombre de molécules formant le noyau. Dans la pratique, la mesure accessible est sous la forme d'une distribution dimensionnelle de particules. La section suivante porte sur la détermination des caractéristiques de la nucléation telles que le taux de formation J , déterminé à partir de mesures expérimentales en atmosphère réelle.

2.2. Croissance de la population d'embryons de particules

Une fois les clusters, c'est-à-dire des regroupements de molécules, formés, la deuxième étape de la conversion gaz / particule concerne le processus de croissance des particules. Il s'agit d'un processus fondamental car il permettra aux clusters d'être viables (dans une échelle de temps caractéristique des particules atmosphériques), mais extrêmement complexe du fait qu'interviennent dans la croissance à la fois des facteurs extérieurs (comme la présence de composés organiques semi-volatils) et les propriétés intrinsèques des clusters (taille et composition). Nous listons ici les différents mécanismes qui doivent être pris en compte lors de la croissance des clusters (Kulmala et al. 2004c) :

1. Condensation de la même vapeur que celle impliquée dans la formation de clusters

Le paramètre déterminant pour ce mécanisme est la différence de la pression de vapeur entre la condition critique de nucléation (qui correspond à la pression de vapeur à la taille critique du cluster) et la taille du cluster qui est en train de grossir (Friedlander 1977). Les études en chambre de simulation montrent que ce mécanisme est dominant dans la plupart des cas (Lee et Kamens 2005).

2. Activation de la vapeur soluble (théorie Nano-Köhler, Kulmala et al. 2004d)

Ce processus est analogue à celui de l'activation des gouttelettes des nuages. Les paramètres importants dans ce cas sont le volume des molécules condensables, leur solubilité dans la phase condensée, ainsi que la tension de surface des embryons.

3. Nucléation hétérogène

Si la vapeur organique est insoluble dans les clusters préexistants (la vapeur responsable de la croissance est alors différente de celle qui a servi à former les clusters), alors elle doit surmonter une barrière d'énergie avant que la condensation puisse se produire. Ce processus de nucléation hétérogène est énergétiquement plus probable que la nucléation homogène mais moins probable que l'activation (Petersen et al. 2001).

4. L'état de charge

La présence d'ions augmente le taux de croissance des toutes petites particules de part l'attraction électrostatique. L'effet de l'attraction électrostatique décroît rapidement avec la taille des particules (Laakso et al. 2004).

5. Auto-coagulation

Ce terme comprend la coagulation des particules avec les particules appartenant au même mode. Ce phénomène semble jouer un rôle mineur dans la croissance car pour des

particules inférieures à 5 nm il faudrait 1 000 000 # cm⁻³ pour avoir un taux de grossissement de 1 nm h⁻¹ (Kulmala 2004c).

6. Réactions chimique multi-phases

Ces réactions peuvent se produire sur la surface des aérosols ou à l'intérieur de l'aérosol et elles semblent être favorisées par un environnement acide. Zhang et Wexler (2002) ont suggéré que les réactions chimiques de surface pourraient expliquer une grande partie de la croissance initiale des nouveaux noyaux atmosphériques.

Dans la pratique, cette évolution dans le temps du nombre de particules est mesurable par le suivi de l'évolution du nombre de particules dans une certaine gamme de diamètre. Elle s'exprime mathématiquement sous la forme de la différence entre ses sources et ses puits, suivant l'équation :

$$\frac{dN_i}{dt} = J_i - CoagS \times N_i \quad (\text{Kulmala et al. 2001}) \quad (D)$$

Où J_i est le taux de formation de particule et $CoagS$ le puits par coagulation. Pour une taille D_p le puit de coagulation peut être exprimé de la manière suivante :

$$CoagS(D_p) = \int K(D'_p, D_p) n(D'_p) dD'_p \quad (E)$$

K étant le coefficient de coagulation de particule de taille D'_p avec celle de taille D_p (Seinfeld and Pandis 1998), et $n(D'_p)$ correspond aux nombres de particules de taille D'_p .

Le facteur de grossissement (GR -growth rate-) est calculé à partir des spectres dimensionnels des aérosols. En général il est calculé à partir du temps nécessaire pour que le diamètre moyen du mode nucléation passe de 7 nm à 20 nm (Kulmala et al. 2004a, Hirsikko et al. 2005, Suni et al. 2008). Dans cette gamme de taille, il est considéré que ce GR est linéaire.

$$GR = \frac{\Delta D_m}{\Delta t} \quad (\text{Kulmala et al. 2004a}) \quad (F)$$

D_m est le diamètre moyen du mode nucléation.

Un paramètre déterminant dans l'apparition ou non d'un événement de nucléation est la quantité de surface disponible pour condenser pour les gaz environnants. Si la surface disponible représentée par les particules préexistantes dans l'atmosphère est trop importante, les gaz condensables seront moins susceptibles de former de nouvelles particules. On détermine habituellement le puits de condensation (CS) qui caractérise la vitesse avec laquelle les molécules d'un certain gaz vont condenser sur des particules préexistantes, qui dépend fortement de la distribution en taille des aérosols. Le CS peut s'écrire ainsi :

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_m(D_p) n(D_p) dD_p \quad (\text{Pirjola and Kulmala 2001}) \quad (G)$$

D est le coefficient de diffusion de la vapeur condensable, β_m est le facteur de correction de transition d'après Fuchs et Sutugin (1970).

Toutes ces informations peuvent être estimées à partir de l'analyse de l'évolution d'un spectre dimensionnel de particules. Nous illustrons ici la méthode d'estimation des taux de formation et de croissance à partir d'un événement de nucléation et croissance de particules lors d'une journée à Hyytiälä, Kulmala et al. 2004c (figure 2.2-1). Cette figure montre qu'une concentration de clusters de 1 nm pour les ions positifs et inférieurs à 1 nm pour les négatifs est toujours présente au cours de la journée sur ce site. Sur les spectres d'ions positifs et négatifs, on observe peu avant 09:00 UTC l'apparition de petites entités chargées de l'ordre de 2 nm qui semblent résulter de la croissance de ces clusters, et qui continuent de grossir au cours de la journée pour atteindre des tailles de l'ordre de 20 nm à 18:00 UTC. Ces entités chargées sont accompagnées de particules neutres, détectées par le SMPS (figure du haut) à partir de 3 nm.

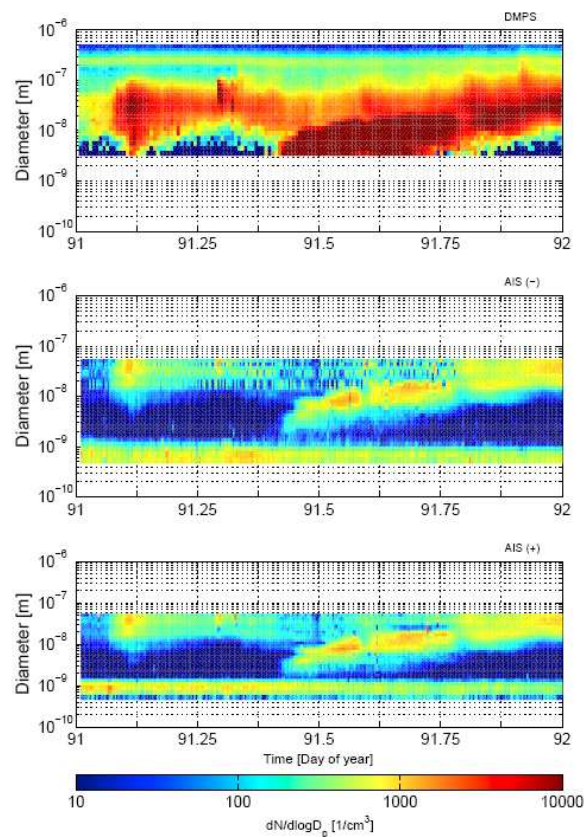


Figure 2.2-1 Mesure d'un évènement de nucléation à Hyytiälä, Kulmala et al. 2004c

En abscisse est représenté le temps sur une journée complète (00 :00 UTC à 24 :00 UTC), en ordonnée le diamètre des particules mesurées, de 3 nm à 500 nm pour les particules (en haut), et de 0,4 nm à 40 nm pour les ions négatifs (au centre) et positifs (en bas). Enfin, en échelle de couleur est représentée la concentration, en $dN/d\log D$, c'est-à-dire normalisée par la largeur de la classe, en $\# \text{ cm}^{-3}$.

Nous observons la formation de nouvelles particules, dès 3 nm, à partir de 9 heures. Ces particules grossissent durant la journée jusqu'à atteindre des tailles d'environ 30-40 nm à la fin de la journée.

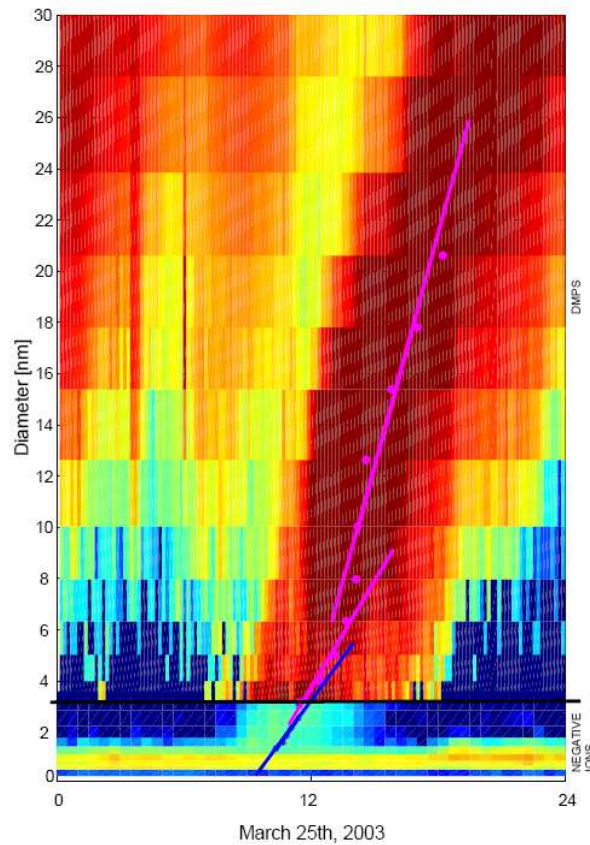


Figure 2.2-2 Détermination du taux de croissance pour une journée de nucléation à Hyytiälä, Kulmala et al. 2004c

La figure 2.2-2 montre la détermination du GR à partir de l'évolution temporelle du diamètre moyen du mode nucléation. Cette évolution est linéaire de 7 à 20 nm mais elle semble être plus faible au début de la croissance des clusters. Cette détermination repose sur l'hypothèse que la masse d'air dans laquelle les aérosols sont détectés est spatialement homogène et stable au cours de la journée.

On le voit, les informations sur la dynamique de formation de nouvelles particules reposent, dans ce travail, sur l'interprétation de spectres dimensionnels. Ceci implique que notre approche métrologique pour la mesure de la variabilité du nombre et de la taille des particules soit fiable et validée. Nous détaillerons donc, dans le chapitre suivant, les différents sites de mesure ainsi que les appareils disponibles dans le cadre de notre étude et leurs méthodes par lesquelles ces mesures ont été validées.

3. Sites et méthodes de mesure

3.1. Sites

3.1.1. Puy de Dôme

La station de recherche du puy de Dôme est gérée par les chercheurs de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC), et est située à une altitude de 1 465 m au dessus de la mer ($45^{\circ}46'N$, $2^{\circ}57'E$), à une dizaine de kilomètres à l'Ouest de Clermont-Ferrand, agglomération d'environ 250 000 habitants. Le puy de Dôme est lui-même situé au centre d'une chaîne de montagne qui s'étend du Nord au Sud, et qui constitue la première barrière topographique faisant face aux vents dominants d'Ouest. Les environs de la chaîne de montagne font partie du parc naturel des volcans d'Auvergne, et sont donc principalement constitués de champs, prairies et forêts de feuillus et conifères. Les températures hivernales varient de -10 à $+10^{\circ}C$. De novembre à mars l'accès au sommet du puy de Dôme est restreint aux personnes travaillant sur le site. Depuis juin 2006, dans le but de rénover le chalet de l'Observatoire du Globe, les instruments ont été déplacés vers une station provisoire située dans l'enceinte Télévisions De France (TDF) également située au sommet du puy de Dôme.

La station du Puy de Dôme est idéalement située à une altitude permettant d'échantillonner à la fois les masses d'air appartenant à la couche limite (principalement le jour), et les masses d'air appartenant à la troposphère libre (principalement la nuit). De fait, elle permet également une étude de l'interface entre les deux couches de l'atmosphère et des processus liés au mélange de masses d'air riches et pauvres en polluant qui y ont lieu. De plus, du fait de sa situation de première barrière topographique, la station se situe très souvent en nuage (environ 50% du temps sur l'ensemble de l'année). Cela justifie une instrumentation spécifique pour l'étude des propriétés des nuages et des processus d'activation des aérosols en gouttelettes de nuage.

Les mesures acquises en continu à la station du puy de Dôme sont les suivantes :

A/ Les paramètres météorologiques

- la direction et la vitesse du vent avec un anémomètre sonique Metek
- la température, pression et humidité relative à partir de capteurs Vaisala

- le rayonnement (global, UV et diffus) avec des pyranomètres Kipp and Zonen
- la teneur en eau liquide, le rayon des gouttelettes à l'aide d'un PVM (Particulate Volume Monitor) Gerber

B/ Gaz (appareils commerciaux Thermo Scientific) :

- Concentrations en ozone (O_3) mesuré par absorption dans l'ultraviolet
- Concentrations en oxides d'azote (NO , NO_2 , NO_x) obtenues par chimiluminescence
- Concentrations dioxyde de soufre (SO_2) dont la méthode spécifique est la fluorescence du dioxyde de soufre à l'ultraviolet
- Concentrations en monoxyde de carbone (CO) mesuré par absorption infrarouge

Le puy de Dôme héberge également les mesures de dioxyde de Carbone mis en place par le LSCE dans le cadre du réseau international RAMCES.

C/ Les aérosols

- distribution en taille des aérosols de 10 à 500 nm, avec une résolution temporelle de 2 min 30 par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)
- distribution en taille des ions positifs et négatifs de 0,4 à 40 nm avec une résolution de 5 min par AIS (Air Ion Spectrometer)
- filtres teflon et quartz pour l'analyse hebdomadaire du contenu en espèces inorganiques soluble par chromatographie ionique et du contenu en EC/OC de l'aérosol
- un analyseur de radon mis en place par le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement)
- Propriétés de diffusion par un néphélomètre TSI (3563) trois longueurs d'onde (450, 550 et 700 nm)
- Propriétés d'absorption par aethalomètre (Magee Scientific)

Les aérosols sont échantillonnés à environ un mètre au dessus du toit (4 m au dessus du sol) par une ligne d'échantillonnage spécialement adaptée aux conditions nuageuses et givrantes fréquentes (Whole Air Inlet, WAI). L'efficacité de cette ligne sera caractérisée section 3.2.2.5.

Le nombre des paramètres mesurés fait de la station l'une des mieux instrumentées de France ; cela nous permettra de caractériser au mieux les masses d'air échantillonnées au puy de Dôme.

3.1.2. Everest

L'observatoire ABC-Pyramid (Atmospheric Brown Clouds), Bonasoni et al. 2008 (section 5.1), Népal, 27.95N, 86.82E, 5079 m au dessus du niveau de la mer, est située dans le sud de la région himalayenne où confluent la vallée secondaire de Lobuche (orientée NNO-SSE) et la vallée principale de Khumbu. L'observatoire ABC-Pyramid a été placée sur le sommet d'une colline, non loin (200 m) du laboratoire / observatoire international de la Pyramide, un centre de recherche de haute altitude multi-disciplinaire fondé par le Ev-K2-CNR et le Comité Nepal Academy of Science and Technology en 1990.



Figure 3.1.2-1 Localisation de l'observatoire au Népal

Le but de ces observations est d'accroître les connaissances sur:

1. Comment les propriétés physiques, chimiques et optiques des aérosols changent en fonction des saisons et de l'origine des masses d'air ?
2. Comment la taille des aérosols et la diffusion de la lumière change au cours des épisodes de pollution et de transport de poussières ?
3. De combien les intrusions stratosphériques, le transport à grande distance des masses d'air pollué et la pollution régionale contribuent à la concentration d'O₃ dans la troposphère libre ?
4. De quelle façon les concentrations en hydrocarbures halogénés qui sont impliqués dans le changement climatique changent au fil du temps (suivi à long terme) ?

L'instrumentation est logée dans un abri en bois et en aluminium composé de deux chambres, l'une pour les instruments et une autre plus petite, où les batteries pour l'alimentation sont stockés. La puissance nécessaire à l'exécution de l'activité expérimentale (environ 3 kW) est fournie par 96 panneaux photovoltaïques de 120 cellules de stockage électrique. Afin d'éviter les sauts de tension, l'onduleur assure un courant stabilisé. Dans le cas (rare) d'insuffisance de la puissance fournie par les panneaux photovoltaïques, l'énergie supplémentaire est fournie par un système électrique provenant de la Pyramide (panneaux photovoltaïques et d'un générateur électrique).



Figure 3.1.2-2 Station de mesure du Népal 5079 m.

Les différentes mesures effectuées sont :

- un photomètre à absorption Multi-Angle (MAAP 5012, Thermo Electron Corporation), qui mesure l'absorption de la lumière par les aérosols à 670 nm. La concentration de Black Carbon peut être déduite de ces mesures ;
- un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) pour déterminer la distribution granulométrique des aérosols de 10 à 500 nm;
- un compteur optique de particules (GRIMM # 190) pour compléter la distribution en taille des aérosols, il mesure de 300 nm à 32 μm ;
- un néphélomètre TSI (3563) pour déterminer le coefficient de diffusion total et arrière des aérosols à trois longueurs d'onde (450, 550 et 700 nm);
- d'un analyseur d'ozone (Thermo Electron Corporation);
- d'un photomètre solaire (Cimel CE 318), pour mesurer l'épaisseur optique des aérosols à 8 longueurs d'onde entre 340 et 1020 nm.
- un échantillonneur grand volume d'aérosols (500 l min⁻¹), opéré deux fois par semaine pour les analyses chimiques;
- un échantillonneur de gaz hebdomadaire pour l'analyse des halocarbones;
- une unité VAISALA WXT510 météorologiques, la mesure de la température, la pression, l'humidité relative, de la pluie, l'intensité et la direction du vent.

A travers le toit en aluminium, quatre lignes d'échantillonnage permettent d'échantillonner les gaz et les particules :

- une tête PM1 pour le néphélomètre et le SMPS (débit de 1 m³ h⁻¹),
- un tête PTS (particules totales en suspension) pour le compteur optique de particules (0,3 l min⁻¹),
- une tête PM1 pour les mesures non continues : haut volume d'échantillonnage des aérosols (500 l min⁻¹),
- une deuxième tête PTS (15 m³ h⁻¹) pour l'ozone et les mesures du carbone suie.

J'ai participé au développement de cette station avec l'équipe expérimentale du LaMP en collaboration avec l'équipe de P. Bonasoni à l'ISAC de Bologne. Ceci a été fait à partir de développements fait au laboratoire (notamment la partie SMPS), via une première campagne d'installation de la station à Bologne en 2005 pour effectuer des tests de fonctionnement « grandeur nature » et enfin, via l'installation proprement dite sur site en Mars 2006,

campagne à laquelle j'ai pu participer. La station est depuis 2008 reconnue comme site *Global Atmospheric Watch* (Contributing station).

3.2. Instrumentation

Nous allons dans cette section décrire plus en détail l'instrumentation développée dans le cadre de cette thèse (SMPS) ou ceux dont les données sont spécifiquement utilisées pour l'étude de la nucléation (AIS/NAIS)

3.2.1. Description

3.2.1.1. Le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Le SMPS permet de fournir un spectre dimensionnel de particules, c'est-à-dire un nombre de particules par gamme de taille, sur une plage de mesure allant de 10 à 700 nm. Le principe de fonctionnement du SMPS est basé sur :

- 1) La sélection des particules d'une taille donnée par une colonne DMA
- 2) Le comptage du nombre de particule à l'aide d'un compteur de particules

Le schéma général du SMPS est illustré schéma 3.2.1-1.

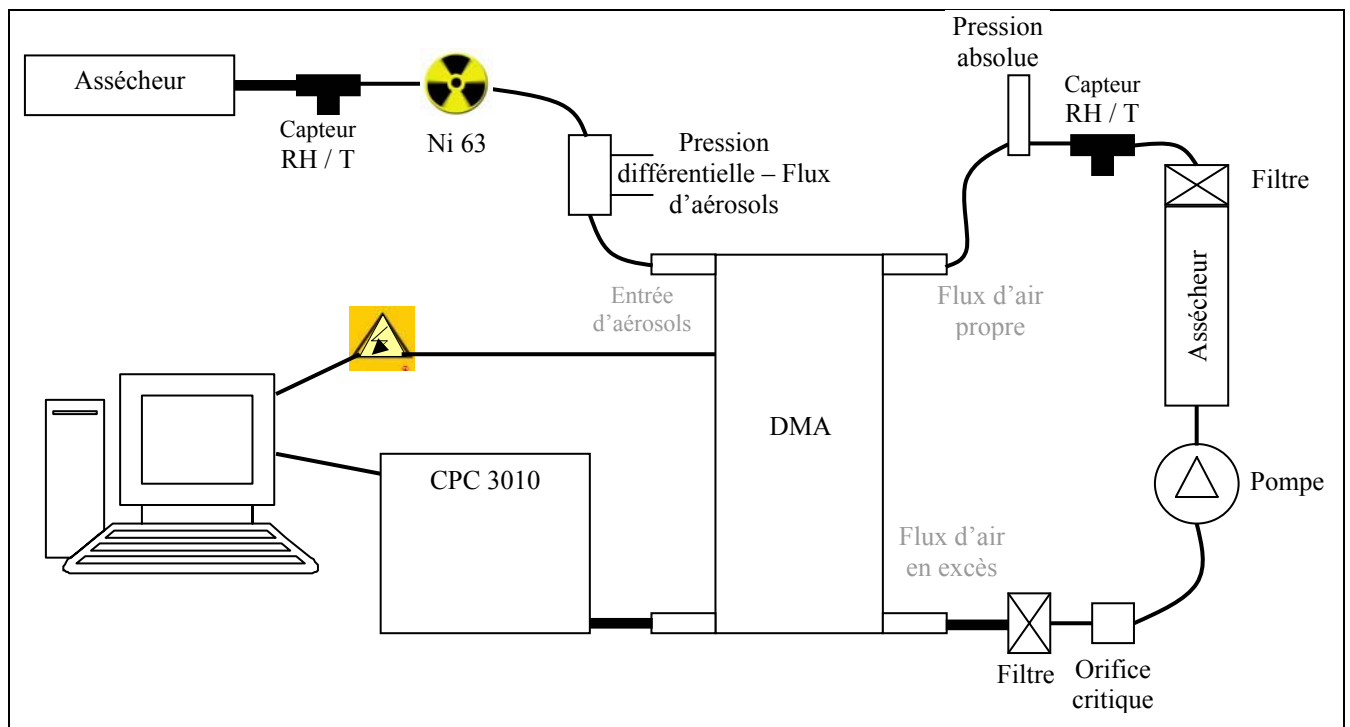


Schéma 3.2.1-1 Schéma de fonctionnement du SMPS

Avant d'entrer dans le DMA les particules doivent être chargées à l'équilibre. Pour cela on utilise un neutraliseur (source de Nickel 63) qui permet de charger électriquement les aérosols polydispersés (c'est-à-dire de plusieurs tailles). Cette source de Ni 63 produit des ions positifs et négatifs qui vont charger les particules par le biais de la diffusion bipolaire. Grâce à l'utilisation de cette source, la distribution de charge des particules est connue : elle est déterminée à partir de la théorie de Fuchs (1963) et calculée par Wiedensohler (1988). Les particules peuvent porter une, deux et plus rarement trois charges selon leur taille. La formule permettant de déterminer la fraction de particules portant une charge de -2, -1, 0, +1, +2 est la suivante :

$$F(N) = 10^{\left(\sum_{i=0}^5 a_i(N) \left(\log \frac{Dp}{nm} \right)^i \right)} \quad (1)$$

a0	a1	a2	a3	a4	a5	Charge
-26,3328	35,9044	-21,4608	7,0867	-1,3088	0,1051	-2
-2,3197	0,6175	0,6201	-0,1105	-0,1260	0,0297	-1
-0,0003	-0,1014	0,3073	-0,3372	0,1023	-0,0105	0
-2,3484	0,6044	0,4800	0,0013	-0,1553	0,0320	1
-44,4756	79,3772	-62,8900	26,4492	-5,7480	0,5049	2

Tableau 3.2.1-1 : Coefficients pour la distribution des charges

Une fois l'équilibre atteint les particules sont sélectionnées à l'aide d'un analyseur différentiel de mobilité (DMA pour Differential Mobility Analyser). Le principe se base sur la mobilité électrique des particules d'aérosol qui dépend de leur charge et de leur taille :

$$Z_p = \frac{ieC_c}{3\pi\mu D_p} \quad (2)$$

avec :

C_c : facteur de Cunningham

i : nombre de charges sur la particule

Dp : Diamètre de la particule

$e = 1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb

μ : viscosité de l'air

Nous pouvons constater que la mobilité dépend donc du nombre de charges sur la particule. Or, plus la particule est grande plus elle a de chance d'avoir une double charge, plus elle est petite, moins elle est efficacement chargée. Ce phénomène sera pris en compte dans l'inversion de données. Suivant le champ électrique appliqué entre l'électrode interne et externe du DMA, les particules d'une taille donnée, et donc d'une mobilité donnée, sont

sélectionnées dans la colonne. Un gaz porteur (*sheath flow*) transporte les aérosols à l'intérieur du DMA, l'air non échantillonné dans le flux d'aérosols monodispersés et expulsé du DMA par l'excess flow à l'aide d'une pompe. La formule liant la tension appliquée au DMA et la mobilité de l'aérosol sélectionné est la suivante :

$U = \frac{\frac{Q_{sheath} + Q_{excess}}{2 \times 1000 \times 60} \times \ln \frac{r_o}{r_i}}{2\pi \times L \times Zp}$	r_o = Rayon de l'électrode extérieure r_i = Rayon de l'électrode intérieure L = Hauteur du DMA en m Q = Débit de sheath ou d'excess en L / min
--	---

La détection des particules s'effectue à l'aide des compteurs de particules par condensation. Le fonctionnement d'un CPC est basé sur le grossissement des particules dans une atmosphère sur-saturée en butanol permettant de faire suffisamment grossir les particules sélectionnées dès de très petites tailles pour être détectée par une méthode optique.

La technique SMPS se démarque de la technique DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) par le fait qu'elle utilise une rampe de tension au lieu d'une succession de paliers de tension. Elle permet d'obtenir une granulométrie rapidement, tout en ayant un plus grand nombre de points de mesure. Un spectre est obtenu avec une résolution temporelle pouvant aller jusqu'à la minute. La variation quasi continue de la tension (des pas de tension sont effectués toutes les 10 millisecondes) est construite de façon logarithmique, afin d'augmenter le nombre de mesures dans les petites tailles. La durée du scan (i.e. de la montée de la rampe de tension) est variable, et se trouve dans le programme SMPS comme une donnée d'entrée, ce qui permet d'adapter la précision de l'instrument (fonction du temps de mesure) à de la gamme de concentrations en particules rencontrée. Les valeurs des pulses donnés par les compteurs de particules sont lues simultanément à la montée de la rampe, et comptabilisés par tranches de 100 ms. Le calcul des distributions en taille de l'aérosol nécessite une méthode d'inversion des données de sortie de compteur afin de faire correspondre les pulses comptés à un certain moment au diamètre correspondant. L'inversion fait intervenir le temps de « transfert » (Time Delay) que met une particule pour être détectée par le CPC à partir du moment où la commande du voltage est lancée au DMA. Premièrement, 162 canaux sont définis, correspondants à 162 diamètres compris entre 3 nm et 1000 nm, d'après la formule suivante :

$$Dp(\mu m) = 10^{\left(-2.54123 + \frac{channel(i)}{64}\right)}$$

$$D'où : channel = \left(\frac{\ln(Dp)}{\ln(10)} + 2,54123\right) * 64$$

La seconde partie de l'inversion consiste à créer un tableau de temps correspondant à ces 162 éléments. Chaque élément du tableau nous donne le temps auquel le diamètre attribué à cet indice du tableau est compté par le CPC. Dans un troisième temps, nous pourrions sommer les pulses que l'on a comptés entre les temps donnés par les deux valeurs pour deux indices successifs du tableau créé précédemment. La somme de ces pulses correspondra donc à la valeur comptée pour le diamètre compris entre le diamètre du canal i et celui du canal $i + 1$. La dernière étape consiste à corriger le nombre de pulses obtenus. La première correction porte sur la charge des particules. Il faut prendre en compte le fait que seules les particules ayant une charge en surface négative sont sélectionnées par le DMA. En même temps, il est tenu compte de la charge multiple, puisqu'il y a une probabilité non nulle qu'une particule (surtout celles qui ont un « gros » diamètre) ait une charge multiple en surface. La deuxième correction à apporter est la prise en compte de l'efficacité des CPC suivant les diamètres étant donné que les compteurs n'ont pas la même efficacité sur tous les diamètres. On pourra ainsi, suivant le CPC et le diamètre, corriger le nombre de particules non détectées mais présentes, que le CPC ne compte pas à cause de la chute de son efficacité dans les petits diamètres. La dernière correction apportée est celle due à la fonction de transfert du DMA car une tension appliquée au DMA ne sélectionne pas un diamètre unique mais une plage de diamètres avec des efficacités variables.

Le calcul final pour obtenir $dN / d\log Dp$ pour une gamme de diamètre est le suivant :

$$\frac{dN}{d\log Dp} = nb(pulses) * \frac{Q_{Sheath}}{Q_{aérosol}} * \frac{Dp}{Zp(Dp)} * \frac{dZp}{dDp} * \frac{1}{\tau * \left(1 - e^{-\frac{tc}{\tau}}\right)} * \ln(10)$$

Dans notre cas le $d\log Dp$ est constant et vaut $1/64$:

$$Dp(\mu m) = 10^{\left(-2.54123 + \frac{channel(i)}{64}\right)} \quad \log(Dp) = \left(-2.54123 + \frac{channel(i)}{64}\right) * \log(10)$$

$$d\log(Dp) = \left(-2.54123 + \frac{i+1}{64}\right) * \log(10) - \left(-2.54123 + \frac{i}{64}\right) * \log(10)$$

$$d\text{Log}(Dp) = \left(-2.54123 + \frac{i+1}{64} + 2.54123 - \frac{i}{64} \right) * \log(10) = \frac{1}{64}$$

La concentration totale en nombre de particules par cm³ est calculée comme suit :

$$\text{ConcTot} = \sum_{162 \text{ canaux}} \frac{dN}{d\text{Log}Dp} * d\text{Log}Dp$$

Le programme SMPS a été adapté à l'instrumentation mise en place au LaMP à partir d'un programme existant sur une instrumentation présente à la station de recherche de Mace Head (Irlande de l'Ouest, réseau GAW). Il est donc nécessaire de tester ce programme, ainsi que la partie « hardware » de l'instrument afin de le valider l'ensemble de l'instrumentation SMPS mise en œuvre (voir section 3.2.2.1).

3.2.1.2. L'Air Ion Spectrometer (AIS)

La compréhension des phénomènes de nucléation nécessite la détection des nanoparticules dès les premiers instants de leur formation, c'est-à-dire aux tailles les plus proches possible de celles des embryons de particules qui viennent de se former à partir de la phase gaz. Une nouvelle génération de spectromètre a récemment vu le jour en Europe dans ce but. Le Air Ion Spectrometer (AIS) est un appareil fabriqué et vendu par Airel Inc., en Estonie. L'AIS permet, comme le SMPS, de mesurer un spectre dimensionnel de particules, avec l'avantage de les détecter dès 0.4 nm, taille à laquelle les « particules » sont une association de quelques centaines de molécules seulement. En revanche, à ces tailles, il est difficile de charger artificiellement l'aérosol et l'AIS mesure seulement la fraction naturellement chargée des particules (pas de neutraliseur). L'AIS mesure en parallèle les entités chargées positivement et négativement de 0,4 à 40 nm, grâce à deux colonnes de sélection de polarités négative et positive placées en parallèle. De la même manière que le SMPS son principe est basé sur l'échantillonnage des ions à partir de leur mobilité, de 3,2 à $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. La tension appliquée reste fixe le long des deux électrodes le long desquelles sont placés 21 électromètres qui servent de détecteur (Figures 3.2.1-1). Le courant lu sur chaque électromètre est donc directement lié aux nombres d'ions venu s'impacter à une distance donnée de l'entrée de la colonne, et donc proportionnel à sa taille. Le débit d'air à l'entrée de l'AIS est de 60 l / min. Le temps de mesure du courant sur les électromètres peut être déterminé par l'utilisateur. Pour la mesure dans un environnement relativement propre

nous avons choisi d'intégrer sur 240 secondes et de la mesure d'un l'offset électronique se fait sur 60 secondes.

La conversion de la mobilité en diamètre est obtenue grâce à l'inversion de Tammet (1995), et reportée pour quelques mobilités Tableau 3.2.1-2.

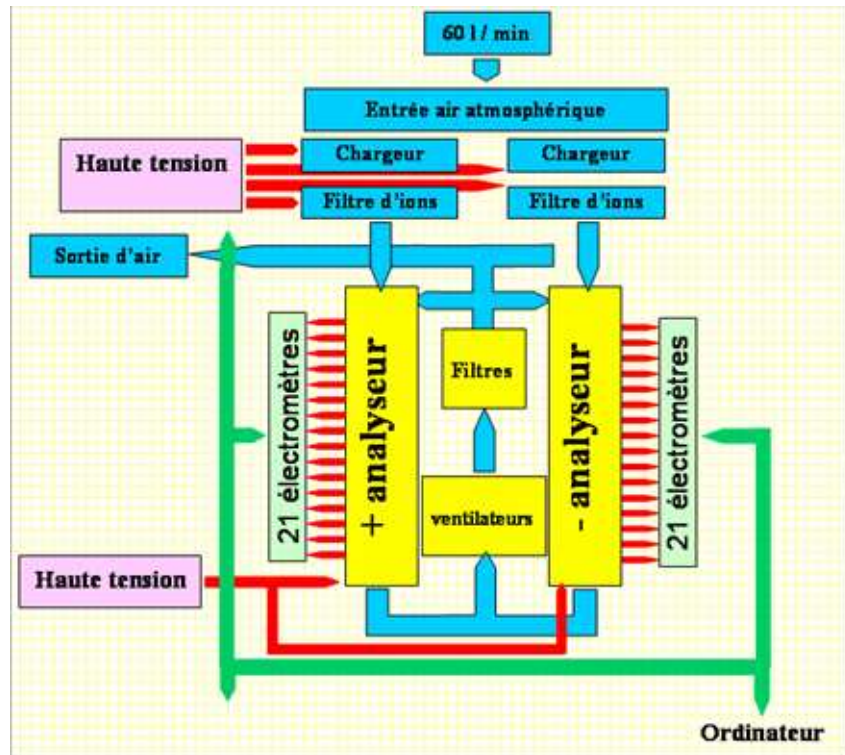


Schéma 3.2.1-2- Schéma de fonctionnement de l'AIS

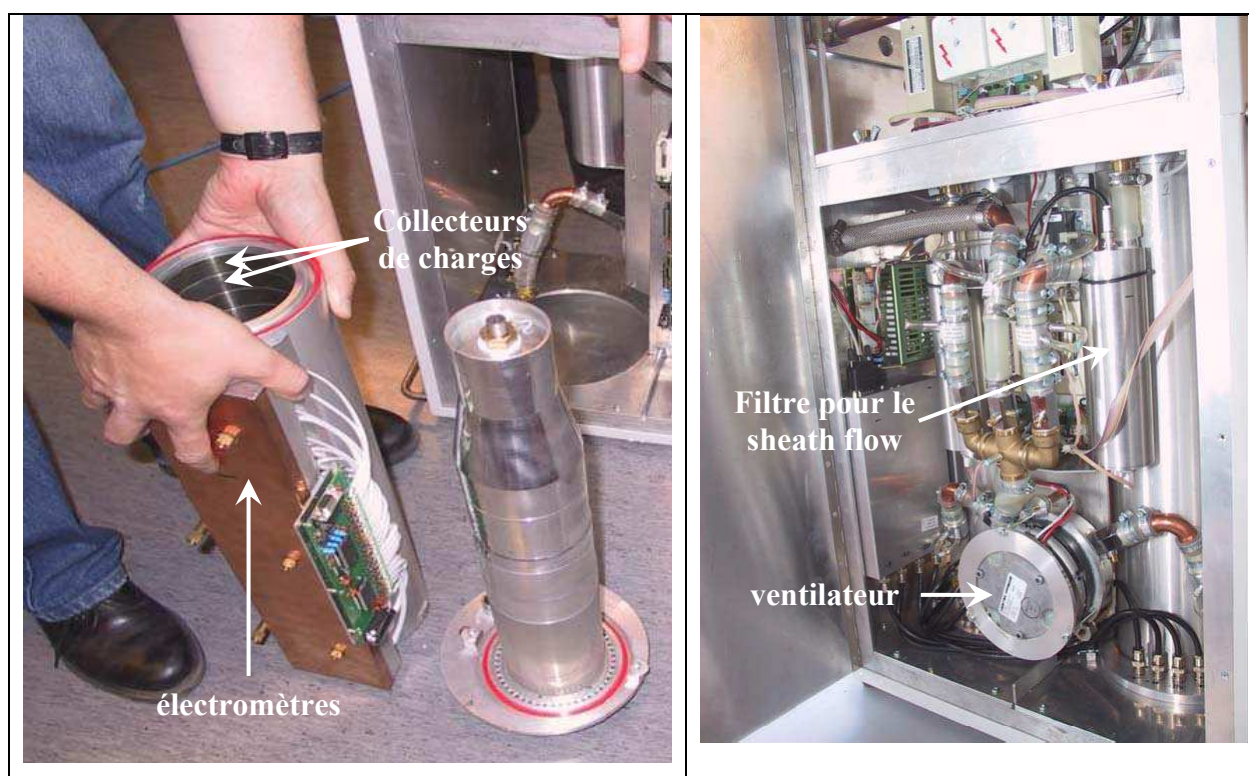
L'offset de l'électronique de l'AIS est réalisé grâce à l'association d'un chargeur et d'un filtre placés en entrée des colonnes de sélection. Lors de la mesure de l'offset, le chargeur envoie une décharge corona qui crée une grande concentration d'ions de petite taille, qui surchargent les aérosols présents dans le flux d'air entrant, le tout étant ensuite filtré par un filtre électrostatique. L'offset électronique est soustrait aux mesures atmosphériques à chaque cycle de mesures.

De la même manière le flux d'air propre qui permet de transporter les particules à travers les analyseurs (*Sheath air*) est réalisé grâce à une décharge corona et un filtre électrique.

AIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
mobilité $\text{cm}^2/(\text{V}^*\text{s})$	3.1600	2.3700	1.7800	1.3300	1.0000	0.7500	0.5620	0.4220	0.3160	0.2370	0.1780	0.1330	0.1000	0.0750
diamètre (nm) pour pression = 1013 hPa et T = 283 K	0.354	0.475	0.633	0.823	1.043	1.281	1.503	1.735	2.018	2.376	2.813	3.332	3.940	4.646

AIS	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
mobilité $\text{cm}^2/(\text{V}^*\text{s})$	0.0562	0.0422	0.0316	0.0237	0.0178	0.0133	0.0100	0.0075	0.0056	0.0042	0.0032	0.0024	0.0018	0.0013
diamètre (nm) pour pression = 1013 hPa et T = 283 K	5.463	6.410	7.506	8.776	10.247	11.949	13.931	16.229	18.901	22.010	25.634	29.866	34.814	40.606

Tableau 3.2.1-2 Conversion mobilité - diamètre d'après l'inversion de Tammet



Figures 3.2.1-1 Photos des divers éléments constituant l'AIS

3.2.1.3. Le Neutral Air Ion Spectrometer (NAIS)

Une amélioration significative a été apportée à la première version AIS par le constructeur Airel, par le développement d'une version pouvant détecter la totalité des embryons et particules (fractions chargées et neutre). Le NAIS (Neutral Air Ion spectrometer) peut fournir un spectre dimensionnel de particules de 2 à 40 nm. Le principe de fonctionnement est exactement le même que pour celui de l'AIS. La ligne de l'aérosol est

améliorée par l'ajout d'une possibilité d'activer un chargeur de mise en équilibre de l'aérosol (pré-chargeur) ainsi qu'un filtre servant à filtrer spécifiquement les ions en excès issus de ce chargeur. La dimension des ions générée par le pré-chargeur sont de l'ordre du nanomètre, ce qui engendre une modification de la limite de détection de l'instrument (2 nm au lieu de 0.4 nm). Toutefois, la possibilité de mesurer un spectre de particules totales à partir de 2 nm est une spécificité unique fournie par un instrument commercial à ce jour. Nous nous efforcerons de comparer les résultats obtenus par le NAIS avec ceux du SMPS sur la gamme commune de diamètres (voir section 3.2.2.4).

3.2.2. Calibrage des appareils de mesure

3.2.2.1. Scanning Mobility Particle Sizer

Le SMPS a été construit au laboratoire ; il doit donc être calibré afin de pouvoir estimer la qualité des données fournies par celui-ci. Le calibrage porte autant sur les différents capteurs de mesure que sur l'inversion du SMPS elle-même. Dans le cadre du projet européen d'infrastructure intégré EUSAAR (<http://www.eusaar.net/>), un calibrage des DMPS / SMPS inscrit dans ce projet est programmé une fois par an à Leipzig (Allemagne). Cela permet de voir les éventuelles dérives des appareils et de s'assurer que tout les DMPS / SMPS de ce projet mesurent de manière cohérente à la fois le diamètre et les concentrations de particules.

Le calibrage du SMPS au laboratoire se fait par différentes techniques. La première consiste à utiliser des billes de Latex d'un diamètre donné connu. Nous avons à disposition différents diamètres possibles. Les plus communs sont 100 et 200 nm, avec une gamme d'incertitude de plus ou moins 4%. Cela permet de contrôler si les diamètres mesurés par le SMPS sont corrects.

Une deuxième méthode de calibrage utilise des particules de sulfate d'ammonium générées par nébulisation d'une solution aqueuse et assèchement des gouttelettes nébulisées dans un flux d'air propre et sec. L'aérosol ainsi généré est monomodal mais de dispersion plus élevée que les billes de Latex. Il est nécessaire à l'issue de cette génération de sélectionner une gamme de taille à l'aide d'un premier DMA de sélection, afin d'envoyer au SMPS une taille de particules connue. Si la taille de particules sélectionnées par le premier DMA correspond à la taille détectée par le SMPS, nous avons un indice du bon fonctionnement des deux étapes.

La dernière méthode consiste à intercomparer plusieurs instruments lors de mesures atmosphériques. On se compare soit à un système SMPS / DMPS de référence soit simplement à un CPC en comptage total.

a) Intercomparaisons en laboratoire

Le système SMPS peut être confronté à une version plus lente mais plus fiable de la mesure de la distribution en taille de l'aérosol. Le DMPS est le même instrument qu'un SMPS mais utilisé avec des paliers de tension au lieu d'une rampe de tension, ce qui élimine les problèmes liés à l'inversion, mais présente l'inconvénient de n'avoir que quelques canaux (diamètres) et une plus basse résolution temporelle. Les premiers résultats obtenus avec une solution de sulfate d'ammonium sont convaincants (voir figure 3.2.2-1).

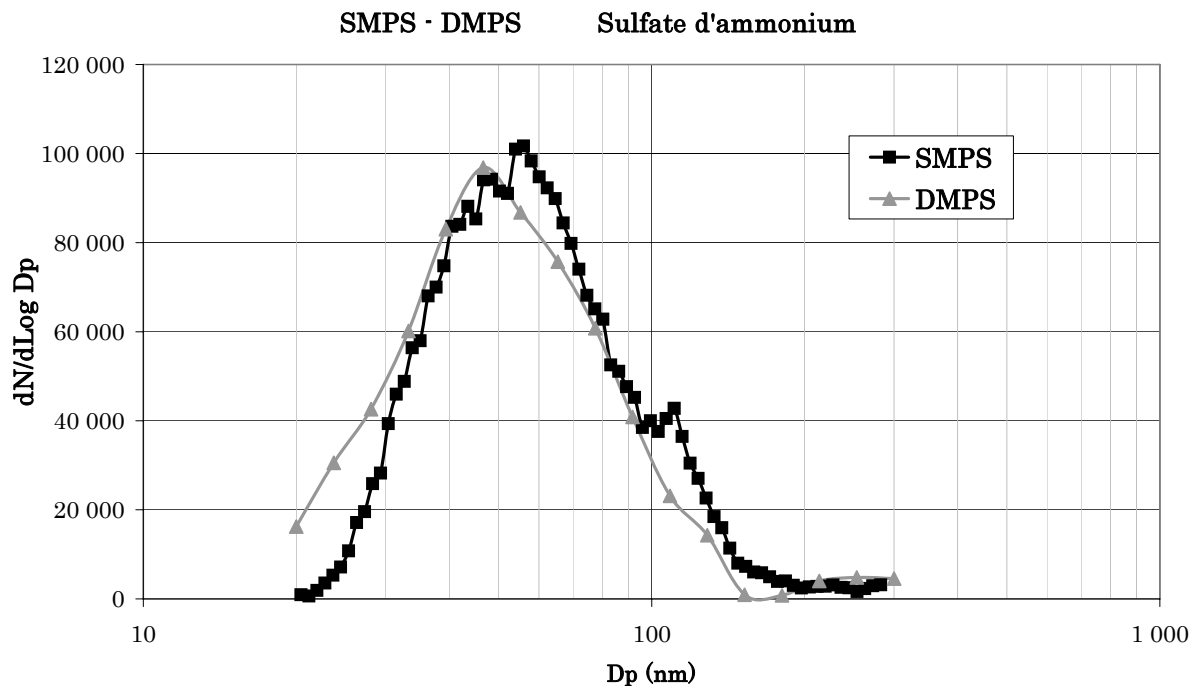


Figure 3.2.2-1 Comparaison SMPS / DMPS pour la mesure du sulfate d'ammonium

Le SMPS développé au LaMP peut également être comparé avec un SMPS commercialisé par la société TSI (SMPS 3080 TSI Inc.). L'inconvénient du SMPS TSI est que nous ne maîtrisons ni l'inversion ni les différents paramètres tels que le débit et les humidités relatives (Voir Figure 3.2.2-2).

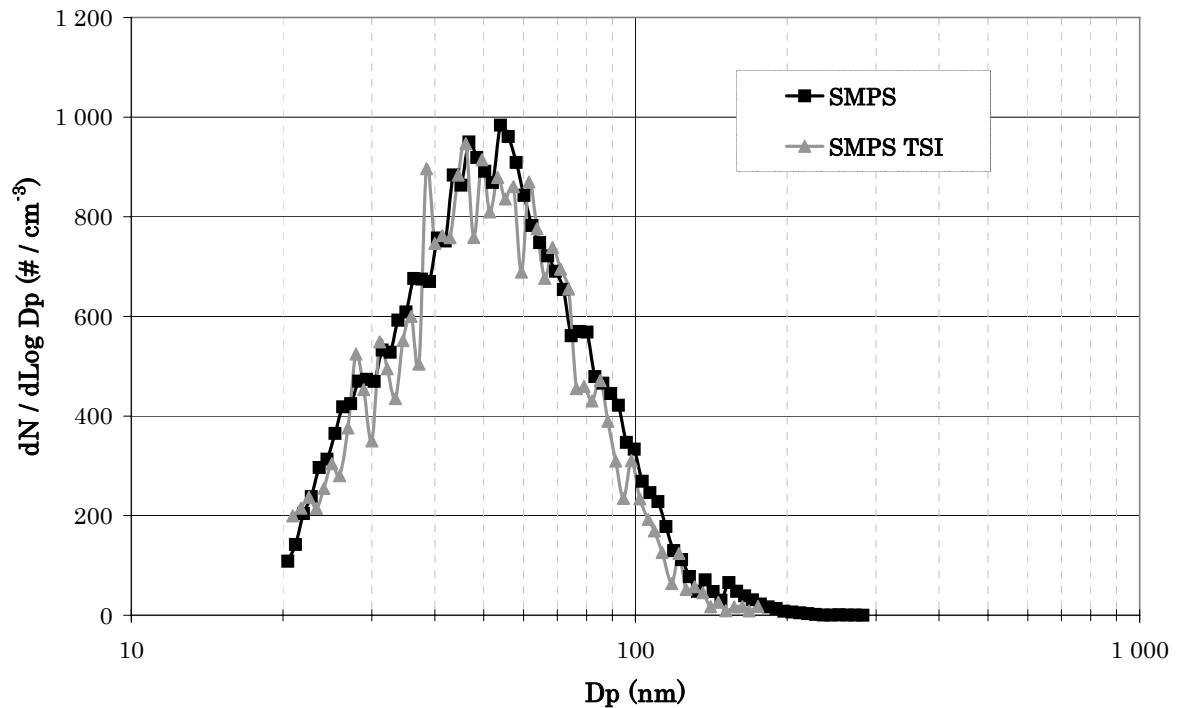


Figure 3.2.2-2 Comparaison SMPS LaMP / SMPS TSI

Toutefois, la comparaison entre les deux systèmes nous permet de dire que le SMPS que nous avons développé est en bon accord avec le résultat obtenu par le système commercial.

Pour finaliser et valider définitivement nos mesures nous souhaitons le comparer avec un appareil en fonctionnement sur un site de mesure en continu. Dans le cadre du programme ACCENT, nous avons pu comparer notre système avec le DMPS développé dans le groupe de physique des particules de l'Université d'Helsinki, en fonctionnement sur le site de Hyytiälä, station de surveillance de l'atmosphère reconnue au niveau européen, depuis plus d'une dizaine d'années.

La figure 3.2.2-3 compare les résultats obtenus par notre SMPS (en haut) avec ceux obtenus par l'équipe finlandaise (en bas).

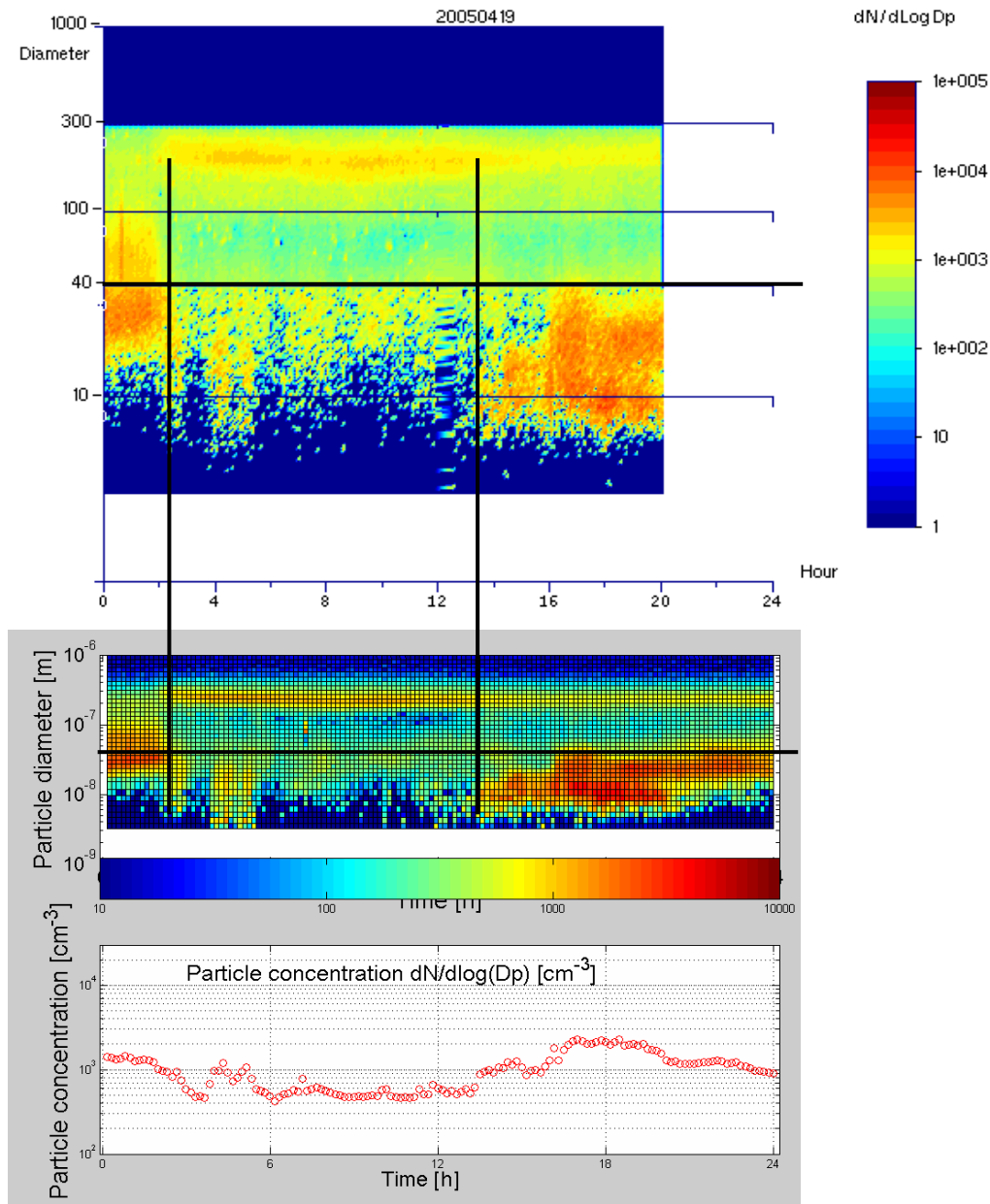


Figure 3.2.2-3 Comparaison SMPS LaMP / SMPS Finlande

Nous pouvons constater une bonne adéquation entre les spectres dimensionnels des deux instruments.

b) Campagne d'intercalibrage EUSAAR, Leipzig, 2006

Des exercices d'intercalibrage des SMPS/ DMPS sont organisés dans le cadre du programme EUSAAR à l'institut IFT (Institute for Tropospheric Research, Leipzig). Ce calibrage est une action importante du projet qui vise à instaurer des standards de mesure de l'aérosol sur les stations de recherche en Europe. Les procédures de calibrage mises en place

sont le fruit du travail de plusieurs groupes en concertation, et peuvent être considérés à la pointe de la connaissance dans ce domaine.

Calibrage des CPC

La détection des particules et leur comptage constituent une étape de base dans la technique SMPS/DMPS. Afin de calibrer l'ensemble des compteurs du consortium EUSAAR nous avons utilisé du chlorure de sodium. Le NaCl introduit sous forme solide dans une unité de chauffage portée à une température supérieure à la température de volatilisation du sel se volatilise, puis recondense à sa sortie en créant ainsi de nouvelles particules par nucléation. Avec l'aide d'un nano DMA il est possible de choisir la taille des particules qui vont être comptées par les CPC. Un électromètre est mis en parallèle et sera pris comme référence. Ainsi une courbe d'efficacité des CPC peut être établie dans la gamme de 0 à 40 nm. Sachant que le diamètre de coupure du CPC 3010 est d'environ 10 nm et qu'il doit compter 100 % des particules à partir de 20 nm. Cette courbe de calibrage pour être ensuite intégré dans le software du SMPS.

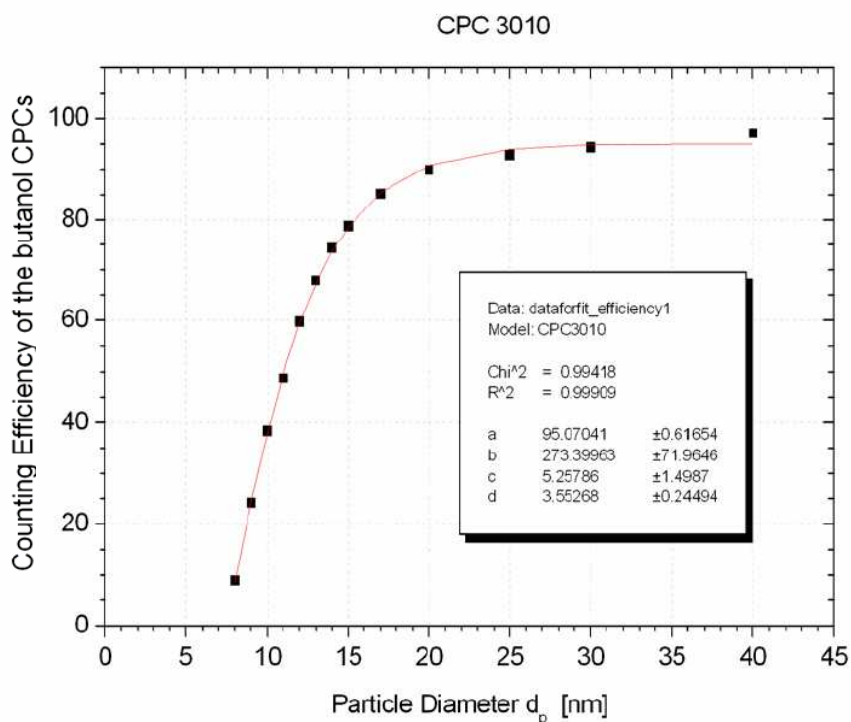


Figure 3.2.2-4 Courbe d'efficacité du CPC 3010

La figure 3.2.2-4 montre la courbe d'efficacité obtenue pour le CPC 3010 appartenant à notre système SMPS. Les coefficients indiqués permettent de connaître l'efficacité du CPC (eff) en fonction du diamètre (d_p) à partir de la formule suivante :

$$\text{eff} = a - b / (1.0 + \exp((d_p - c) / d)).$$

Calibrage des SMPS

La première étape dans le calibrage du SMPS est de vérifier les signaux correspondant aux différents capteurs situés dans le SMPS. Par exemple, une mesure erronée de la pression absolue conduirait à un mauvais calcul de mobilité et donc du diamètre. De même, la mesure de la tension appliquée à l'intérieur du DMA doit être suffisamment précise dans les bas voltages pour permettre la sélection des particules de petite taille. Les tensions lues par une sonde haute tension sont comparées aux tensions envoyées par la commande de programme SMPS Tableau 3.2.2-1 :

Diamètre (nm)	DMA Tension souhaitée (V)	DMA tension mesurée (V)	Déviaton (souhaitée-mesurée) (V)
0	0	0	0
10	11.95	10.7	1.25
15	26.53	25.37	1.16
20	46.52	45.6	0.92
25	71.7	71	0.7
30	101.85	101.4	0.45
35	136.75	136.6	0.15
40	176.2	176.4	-0.2
45	220	220.8	-0.8
50	267.9	269	-1.1
60	375.5	377.7	-2.2
70	497.5	500.5	-3
80	632.7	637.1	-4.4
90	779.8	786	-6.2

Tableau 3.2.2-1 Mesure de la haute tension du DMA

Les tensions sont assez précises, notamment pour les petits diamètres. Pour des tensions plus grandes, l'écart peut atteindre 10 Volts. Il faut cependant considérer qu'une tension de 800 Volts, dans des conditions normales de température et de pression, permet l'échantillonnage de particules de diamètre 100 nm et qu'une erreur de 10 V conduit à un diamètre de 101 nm, correspondant donc à une erreur de 1%, ce qui est acceptable.

La mesure par injection de billes de Latex (de diamètre certifié) permet de vérifier la précision de la mesure des diamètres par le SMPS. De plus, elle permet de voir si l'inversion des données prend bien en compte les effets de double charge des particules. L'efficacité de charge des particules est déterminée avec les coefficients établis par Wiedhensoler (1988). Par exemple une particule de 100 nm a une probabilité de 28 % d'être chargée une fois, 6 % d'être chargée deux fois et 43 % d'être chargée aucune fois. La figure 3.2.2-5 montre les résultats obtenus avec les billes de latex de 199 nm :

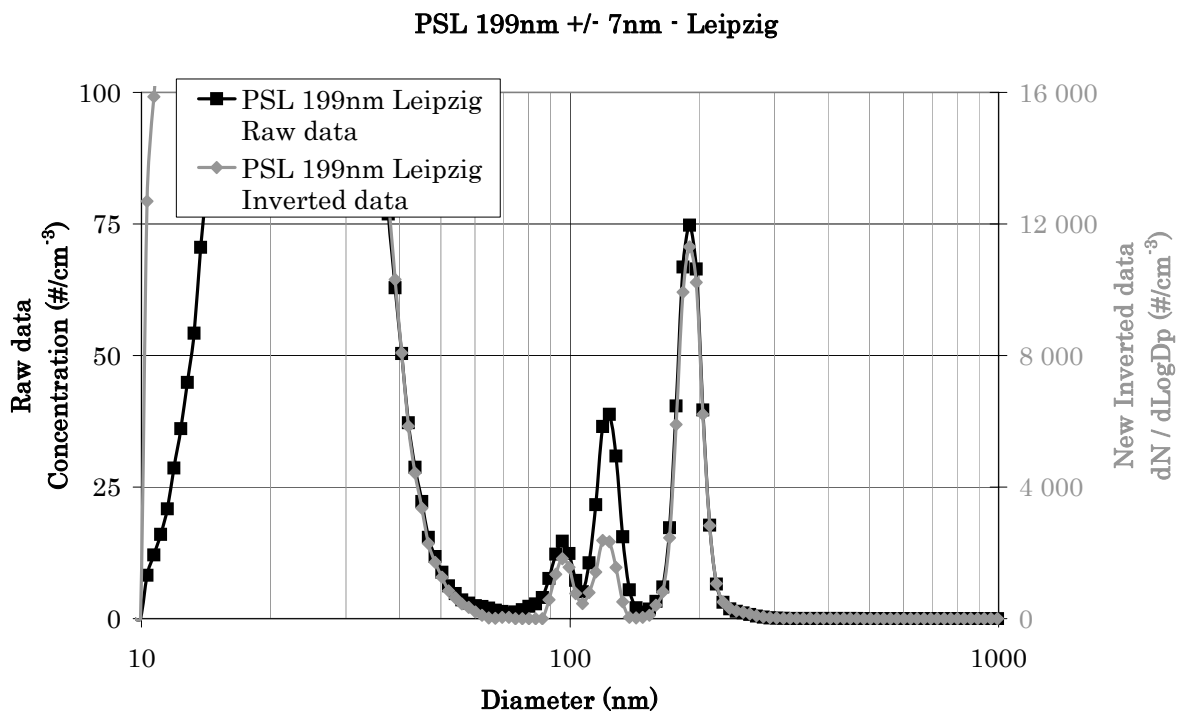


Figure 3.2.2-5 Mesure du PSL 199±7 nm

Le premier pic observé sur le spectre dimensionnel, situé entre 20 et 30 nm correspond aux résidus issus de l'évaporation des gouttelettes d'eau produites par le nébuliseur. Le pic attendu pour des billes de latex de 199 nm est bien mesuré par le SMPS à 193 nm mais nous observons également trois pics supplémentaires. Le pic situé autour de 120 nm est dû à la double charge des particules de 199 nm. La mobilité est multipliée par deux et par conséquent le diamètre correspondant à cette mobilité pour une monocharge est plus petit. De même, le pic de 95 nm correspond à des particules de 200 nm triplement chargées. Théoriquement, si l'équilibre de charge est atteint on devrait pouvoir éliminer les pics des doubles et triples charges. Nous voyons que pour les données inversées, en gris sur la figure 3.2.2-5, le pic des doubles charges est diminué par rapport à celui des monocharges. Le fait que les doubles et

triples charges ne soient pas totalement éliminées vient du fait que la source radioactive n'est pas assez efficace pour assurer l'équilibre de charge de Boltzmann. Toutefois, les particules générées en laboratoire par nébulisation sont d'une part très nombreuses, et d'autre part fortement chargées par rapport à l'équilibre. Ceci engendre une baisse significative de l'efficacité de la source radioactive. En atmosphère réelle, ce problème n'est pas rencontré (voir comparaisons précédentes).

c) Comparaison du comptage total avec le comptage d'un CPC indépendant

Un dernier test intégrant toutes les étapes de fonctionnement du SMPS (charge, sélection, comptage, inversion), permet de déterminer la précision de l'instrument relativement au comptage total d'un CPC 3010. La concentration totale issue de l'intégration des mesures de la concentration en particules sur chaque gamme de taille par le SMPS est comparée à la mesure d'un CPC 3010 sur une journée au puy de Dôme (Figure 3.2.2-6). Malgré le fait que le rapport entre les deux concentrations puisse atteindre 1,4 lors de pics de particules, la moyenne entre les concentrations issues du CPC et celles issues du SMPS est de 1.05, ce qui est tout à fait satisfaisant.

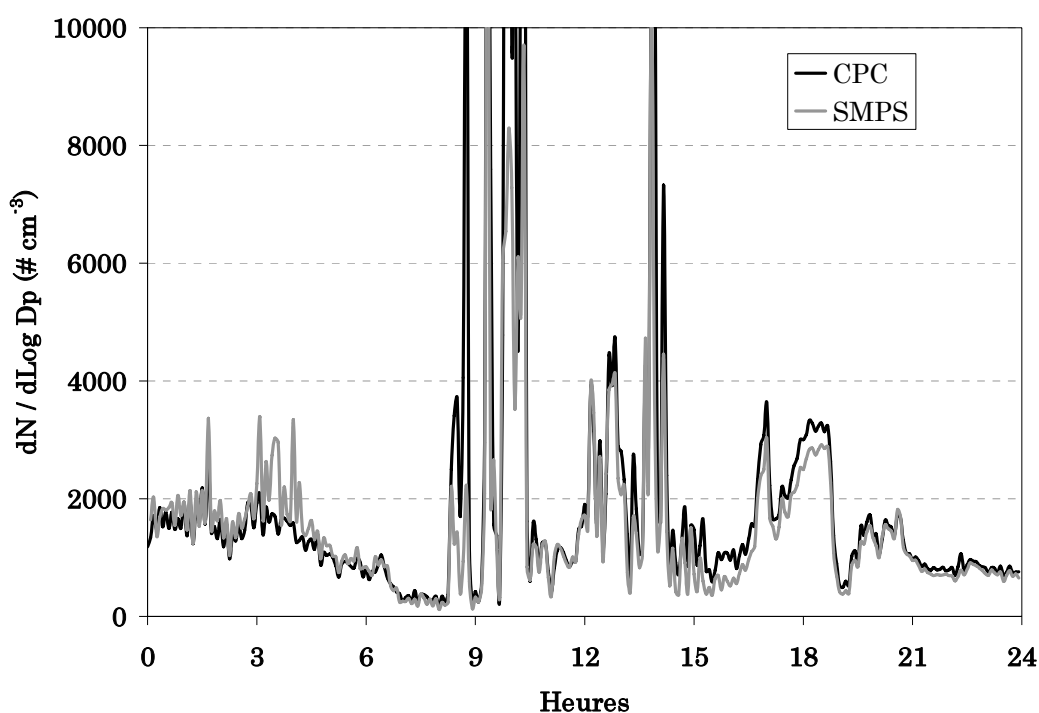


Figure 3.2.2-6 Comparaison entre la concentration totale obtenue par le SMPS et un CPC 3010 le 07/02/08

d) conclusions

Le SMPS été confronté à plusieurs systèmes existants dans le cadre de calibrage en laboratoire, de campagnes de mesure, et enfin dans le cadre stricte de calibrage programmé dans le projet EUSAAR. Le système SMPS construit au laboratoire a fourni des spectres dimensionnels proches des systèmes de référence, autant du point de vue de la taille des particules détectées, que du point de vue de leur concentration.

3.2.2.2. Air Ion Spectrometer

L'AIS est commercialisé par Airel Ltd. depuis une date récente, et il est encore l'objet d'études dans les laboratoires, car la mesure des ions sub-nanométriques est un domaine nouveau. La difficulté du calibrage d'un tel instrument réside dans l'obtention de standards à des dimensions si petites. Nous nous sommes associés à d'autres laboratoires afin de bénéficier de leur savoir-faire en matière de génération d'ions sub-nanométriques.

a) Calibrage à l'aide d'un DMA à ultra haute résolution

Nous avons travaillé en collaboration avec le Laboratoire d'instrumentation des aérosols de l'Université Paris XII pour déterminer l'efficacité de la mesure des ions sub-nanométriques par l'AIS. L'objectif est de pouvoir comparer la mesure d'ions de l'AIS avec une mesure de référence. Ce système de référence est un DMA de type Vienna, ayant une haute résolution et un grand débit (Rosser 2005), associé avec un électromètre. Ce type d'équipement permet de mesurer les particules qui ont une mobilité de 15 à $0,32 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à des diamètres inférieurs à 2nm. Lors de cette expérience, nous avons artificiellement généré des particules de 1 nm (mobilité de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) à l'aide d'un générateur à fil chaud (Peineke 2006) et procédé à l'intercomparaison AIS/DMA.

Fil Chaud avec l'AIS journée du 01 Mars 2007
ions positifs

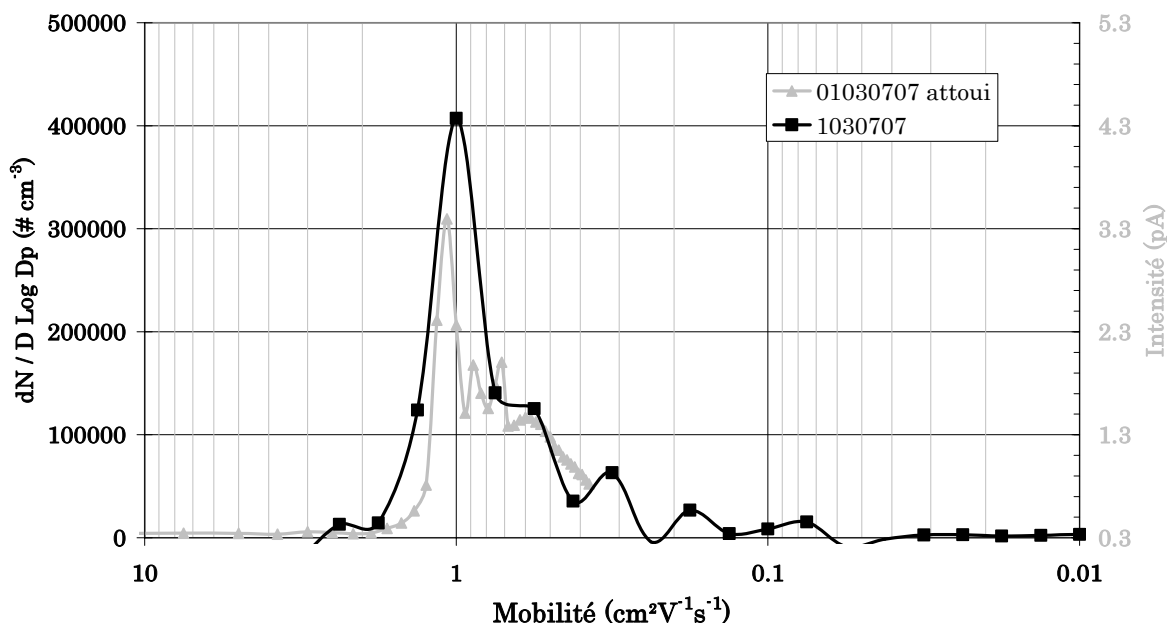


Figure 3.2.2-7 Comparaison AIS / DMA de type Vienna haute résolution

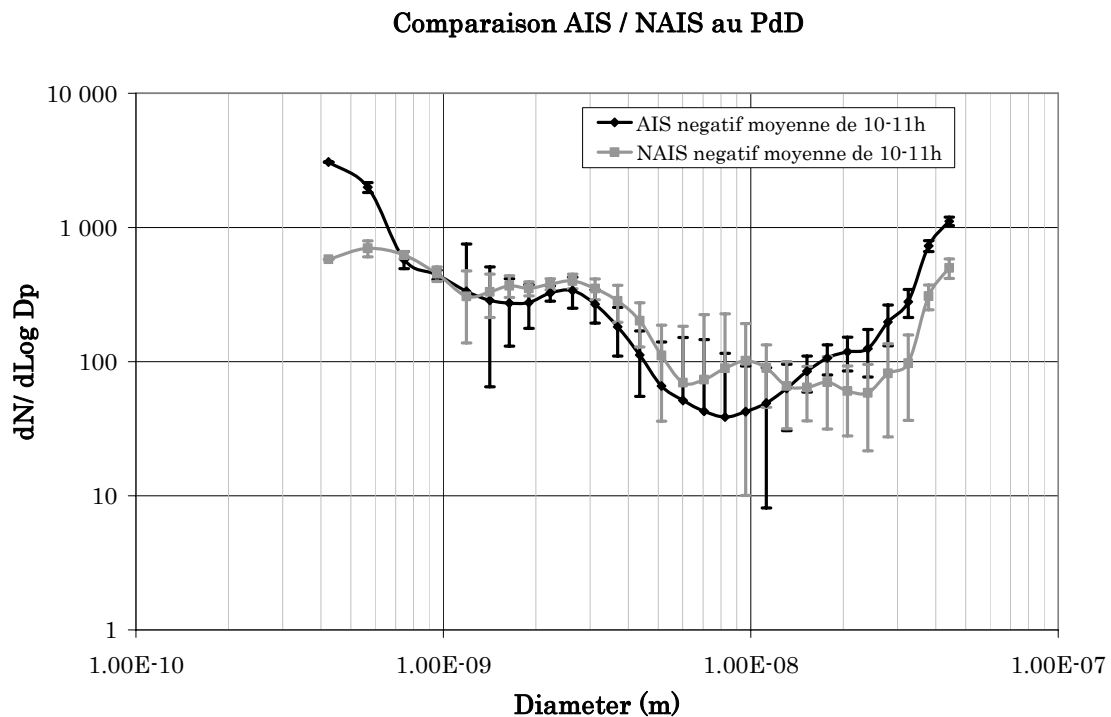
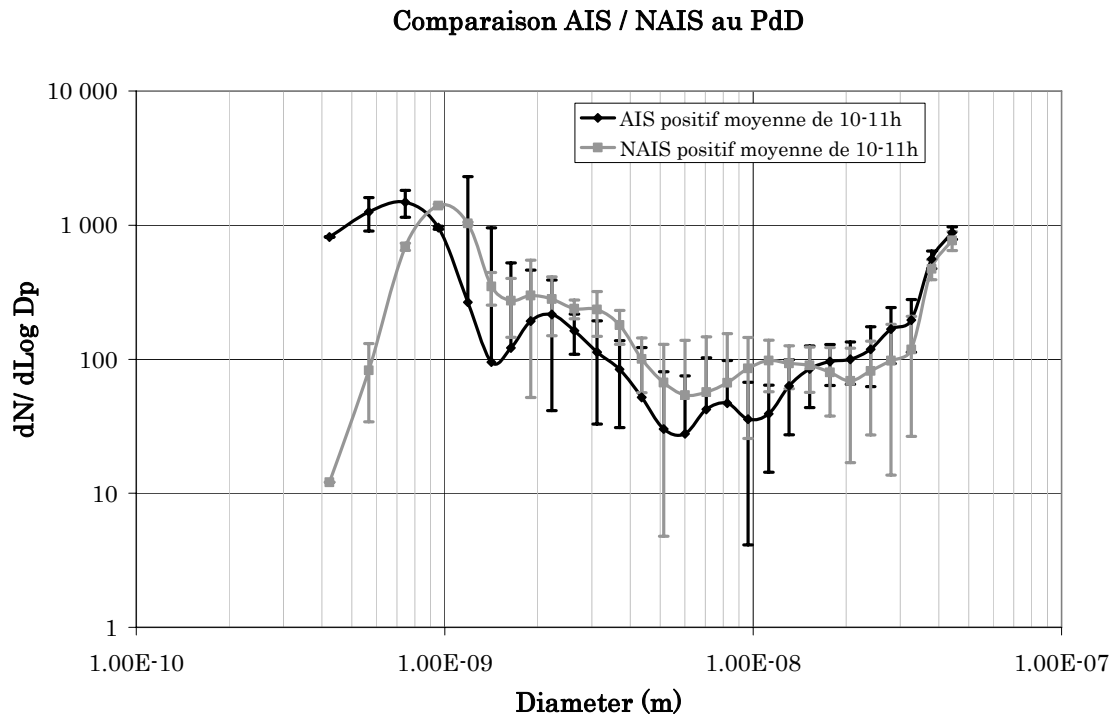
Le résultat de cette expérience, figure 3.2.2-7, montre qu'il y a une bonne concordance entre la mesure des 2 appareils. L'inversion des données du DMA haute résolution n'est pas encore disponible du fait de l'état de prototype de l'instrument. Malgré cela, ce test nous conforte dans notre confiance dans les diamètres mesurés par l'AIS.

D'autre part, un intercalibrage de l'ensemble des AIS/NAIS présents en Europe (incluant les AIS/NAIS du LaMP) a eu lieu à Helsinki en février 2008 à l'initiative de M. Kulmala dans le cadre du projet EUCAARI. Les résultats de cette étude sont encore préliminaires (en annexe 1) mais montrent que le parc instrumental est dans l'ensemble cohérent autant sur les mobilités que sur les concentrations.

3.2.2.3. Comparaison AIS / NAIS

Le LaMP a fait l'acquisition d'un AIS mis en service en 2005 et d'un NAIS mis en service en 2007. Les deux instruments se sont alternés au puy de Dôme, en fonction des besoins dictés par les campagnes de mesures. Afin de vérifier la cohérence du jeu de données acquises sur la station du puy de Dôme, et d'assurer la comparaison entre sites lorsque les deux instruments ont fonctionné sur des sites différents, il nous faut les intercomparer dans les mêmes conditions environnementales. L'AIS et le NAIS ont fonctionné simultanément au

Puy de Dôme pendant quelques jours. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 3.2.2-8.



Figures 3.2.2-8 Comparaison AIS / NAIS au puy de Dôme

Les spectres moyens obtenues par l'AIS et le NAIS, que se soit pour les ions positifs ou négatifs, sont équivalents aux écarts types près, sur la gamme de tailles supérieures à 1 nm.

Les concentrations en clusters (ions de 0,4 à 1,6 nm) sont significativement différentes selon les deux instruments. Cette différence peut être due à un décalage du mode de clusters détecté par l'AIS en comparaison avec le NAIS. La différence est plus importante lorsque les appareils sont au puy de Dôme que lorsque la même comparaison est effectuée au laboratoire (figure 3.2.2-9).

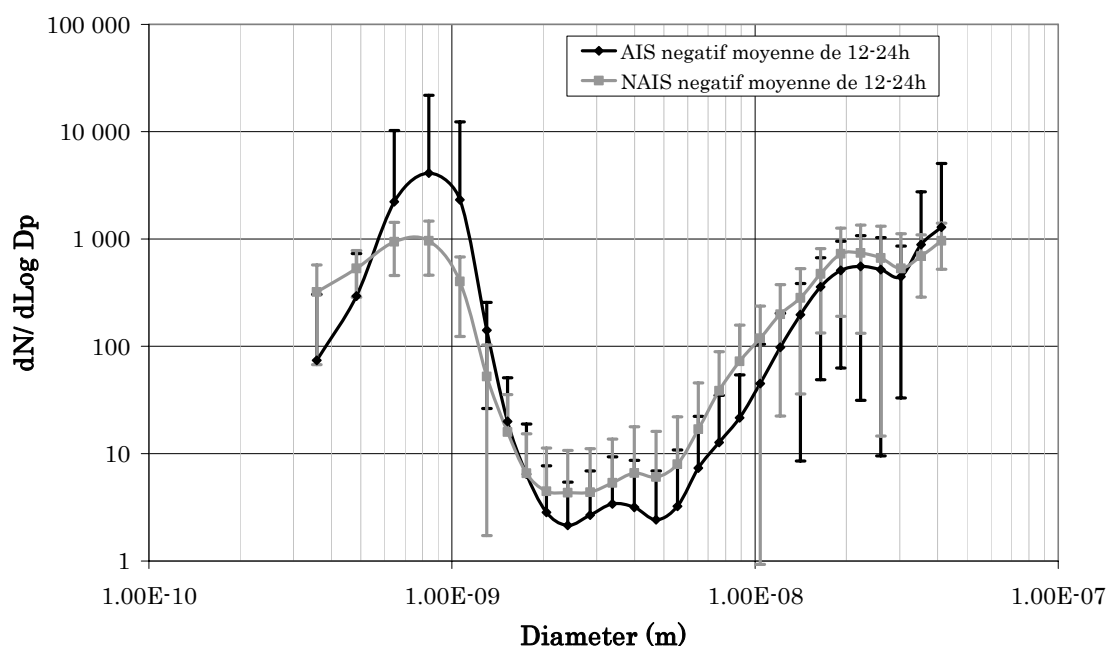


Figure 3.2.2-9 Comparaison AIS / NAIS au laboratoire

L'intercomparaison au laboratoire ne présente pas un décalage important entre les pics des clusters. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au sommet du puy de Dôme, le flux d'aérosol de l'AIS n'atteignait pas tout à fait la valeur souhaitée de 60 l min^{-1} , malgré le fait que le système soit asservi. La conséquence est que les mobilités échantillonnées ne sont pas tout à fait les mêmes et les diamètres légèrement différents. Cela est d'autant plus important pour les petits ions. Il nous est impossible de corriger cette déviation à cause de la géométrie spécifique de l'AIS, et nous devons prendre en compte cette incertitude sur les diamètres (0,2 nm) et les concentrations (60%) pour les embryons dans nos observations et comparaisons. Vana et al (2006) ont également mis en évidence une incertitude de 50% sur les mesures des concentrations avec l'AIS.

3.2.2.4. Comparaison NAIS/SMPS

Le NAIS peut fournir un spectre dimensionnel des particules en plus de celui des ions. Pour s'assurer de la validité de cette mesure nous pouvons comparer le spectre mesuré par le SMPS et celui mesuré par le NAIS sur la gamme de taille commune (10-40 nm). Nous obtenons en réalité deux spectres avec le NAIS puisque nous avons la colonne positive et négative. En théorie cette mesure n'est valable que si nous sommes au départ proche de l'équilibre de Boltzmann. Une façon de le vérifier, d'après le constructeur, si l'aérosol est à l'équilibre dans l'atmosphère, est de regarder le rapport des deux spectres obtenus par les 2 colonnes. Si ce rapport dépasse 2 pour les particules les plus grosses, alors nous ne pouvons pas considérer les spectres comme étant valables. La figure 3.2.2-10 représente les spectres moyens issus des mesures NAIS sur les deux polarités, ainsi que le spectre moyen issu du SMPS. Ces moyennes sont calculées à partir des données du 15 juin 2007 de 9 à 18 heures.

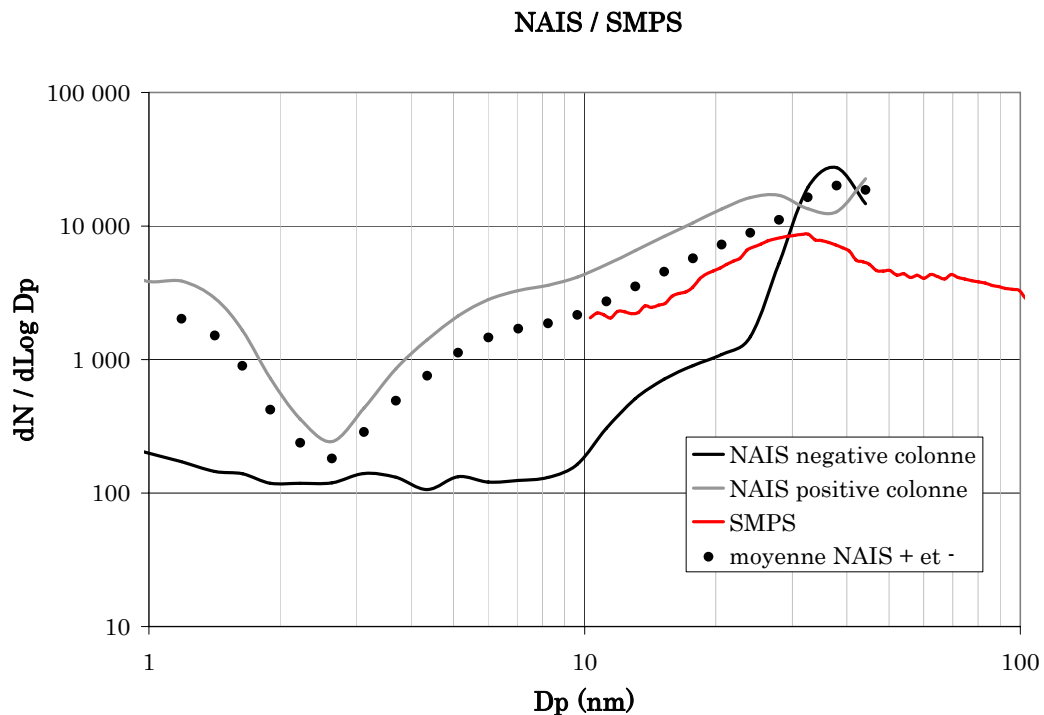


Figure 3.2.2-10 Comparaison des spectres dimensionnels du SMPS et du NAIS, journée du 15 juin 2007, moyenne de 9 à 18h

La comparaison entre les spectres d'aérosols issus de la mesure sur la colonne positive et ceux issus de la mesure sur la colonne négative montre que l'aérosol n'est en général pas à l'équilibre de charges dans l'atmosphère naturelle du puy de Dôme. En fait l'aérosol est tellement éloigné de l'équilibre que le pré-chargeur du NAIS ne parvient pas à l'équilibrer et on constate une différence importante entre les spectres. Que la mesure soit réalisée à partir de la colonne négative ou positive nous constatons une grande différence du spectre

dimensionnel des aérosols avec la mesure effectuée par le SMPS. La moyenne entre les spectres issus des deux polarités est la plus proche du spectre mesuré par le SMPS, mais elle en reste toutefois éloignée d'un facteur 1,8 en moyenne. Nous ne pouvons donc pas dire que la partie N (neutre) du NAIS soit fiable pour les mesures réalisées au puy de Dôme et nous n'utiliserons pas cette donnée avant d'avoir mieux caractérisé cette fonction de l'appareil.

3.2.2.5. Whole Air Inlet (WAI)

L'échantillonnage des particules effectuées à la station du puy de Dôme est réalisé par le biais d'une ligne d'échantillonnage adaptée aux conditions nuageuses et givrantes souvent rencontrées au sommet. Pour échantillonner tout le spectre d'aérosol, il faut, lorsque l'on est en nuage, échantillonner à la fois les aérosols non activés et les aérosols activés (donc sous forme de gouttelettes). Pour cela, la ligne a été dimensionnée pour échantillonner des gouttelettes de nuage d'un diamètre de 20 μm par vent fort (de l'ordre de 5 m s^{-1}). Les gouttelettes de nuage sont ensuite évaporées dans la ligne grâce à un asservissement d'un ruban chauffant à une mesure de l'humidité relative (RH). Les gouttelettes de nuage sont plus difficiles à échantillonner que les particules, elles sont d'un ordre de grandeur plus grosses et ont donc une inertie plus grande, effet plus important par vent fort. Un calcul théorique a permis de déterminer le diamètre de coupure de la prise d'entrée d'air pour une composante moyenne de vent horizontale. L'efficacité d'échantillonnage par vent fort est améliorée par la présence de système « coupe-vent » autour de la prise d'entrée d'air, permettant d'abaisser localement la vitesse du vent en proximité de l'entrée. Nous devons tout de même nous assurer de l'efficacité de cet échantillonnage dans des conditions réelles. Nous avons pour cela sélectionné des journées pendant lesquelles le puy de Dôme est à la proximité d'un nuage, et la masse d'air contenait des aérosols de taille élevée, supérieure à 100 nm. On peut voir sur la figure 3.2.2-11 que le 9 août 2007, le site s'est trouvé alternativement en nuage, en ciel clair, puis en nuage. La masse d'air est stable en terme de direction et de force du vent à partir de 8 heures. A 09:00 UTC, la chute du Liquid Water Content (LWC) à 0 g m^{-3} , témoigne de la dissipation du nuage, à laquelle une nette cassure du spectre est observée, notamment pour les particules supérieures à 70 nm.

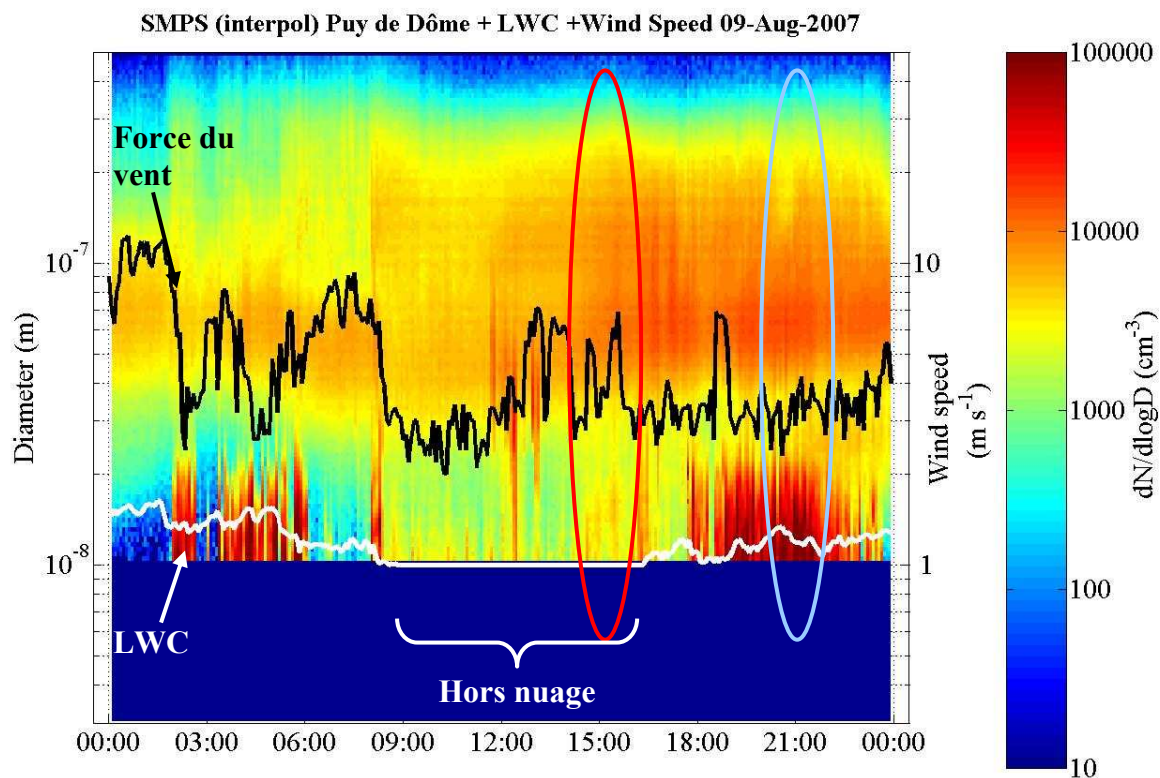


Figure 3.2.2-11 Validation du WAI

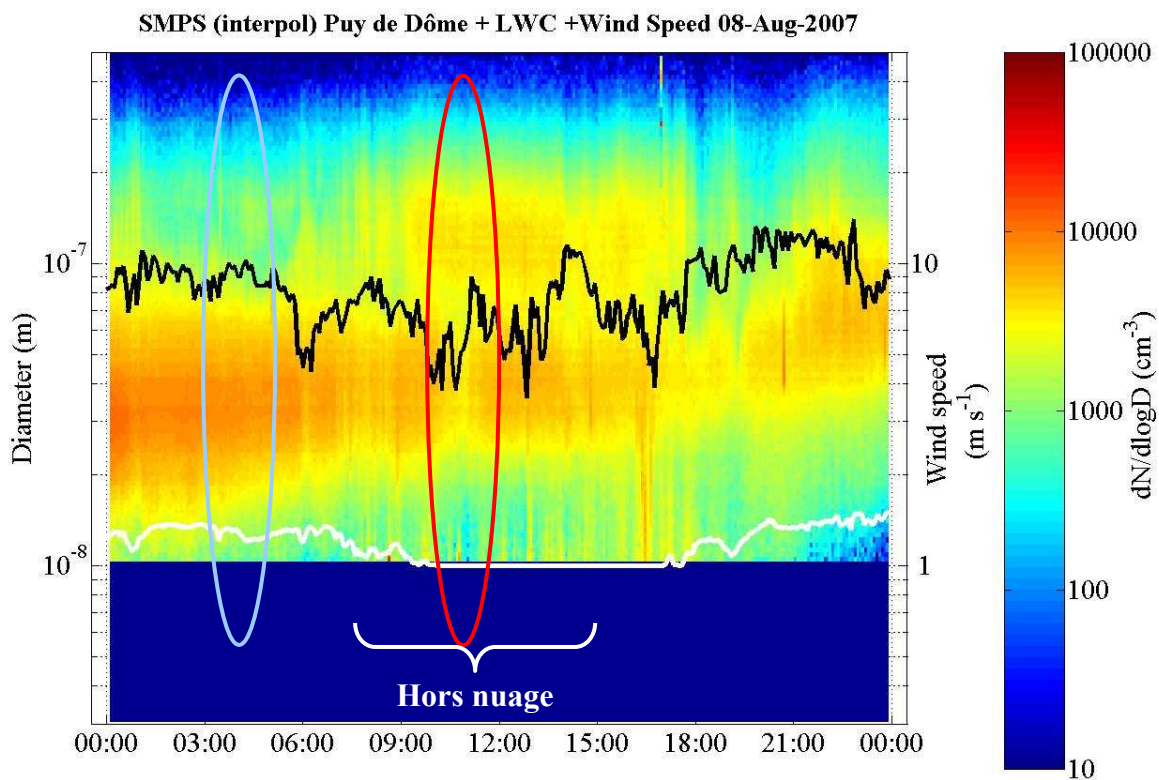


Figure 3.2.2-12 Limite du WAI

Pour valider le WAI nous nous intéressons à la continuité de la distribution des aérosols sur tout le spectre dans la transition de la phase nuage et hors nuage. Pour la journée du 9 Août 2007 le spectre dimensionnel des aérosols s'étend de 30 à 300 nm. Nous voyons qu'autour de 21h nous sommes à nouveau en nuage mais cette fois-ci, contrairement au matin, il semble y avoir une certaine continuité dans le spectre dimensionnel. Le vent et à ce moment là à une vitesse relativement faible (environ 3 m s^{-1}). Alors que le matin dans la transition nuage – hors nuage le vent était aux alentours de 8 m s^{-1} . Ceci indiquerait que l'efficacité de l'échantillonnage des gouttelettes de nuage chute dès que la vitesse du vent dépasse une limite située entre 3 et 8 m s^{-1} .

Le 8 août, nous constatons également une succession de conditions ciel clair/nuage (figure 3.2.2-12). De nouveau, la sortie du nuage (à partir de 10 :00) correspond à une cassure dans le spectre dimensionnel (figure 3.2.2-13), alors que la vitesse du vent est aux alentours de 8 m s^{-1} .

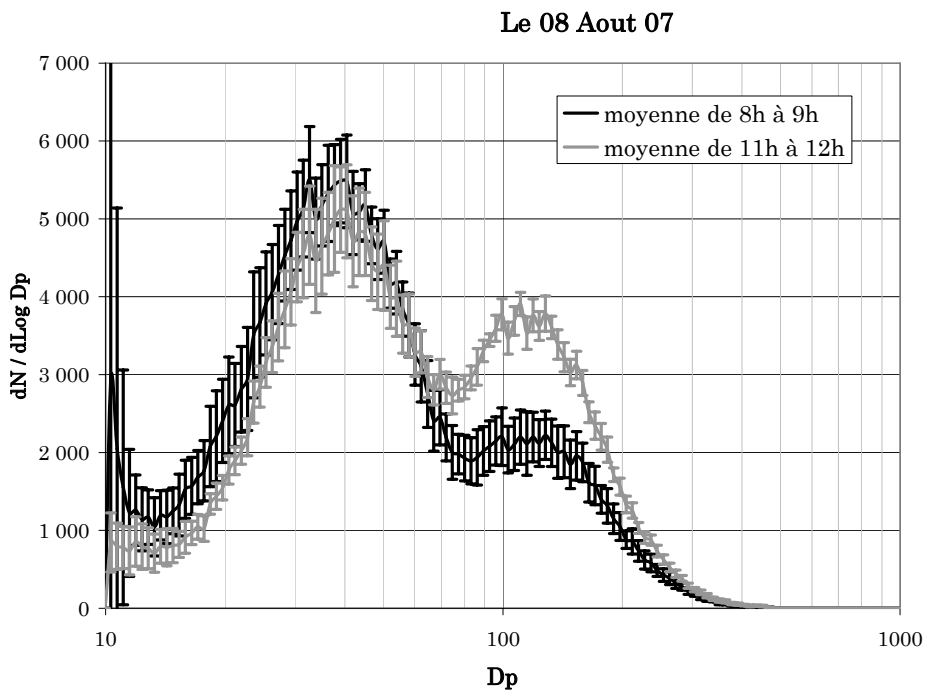


Figure 3.2.2-13 Efficacité du WAI pour des vents supérieurs à $7\text{-}8 \text{ m s}^{-1}$

Il est clair que d'après ces deux exemples, lorsque le puy de Dôme se situe en nuage avec un vent supérieur à 8 m s^{-1} , le WAI a un effet sur la mesure du spectre dimensionnel des particules. La mesure des particules ayant un diamètre supérieur à 70 nm, qui correspondent a priori aux gouttelettes de dimensions les plus élevées, devient moins efficace.

Année 2007			
Données non exploitables	teneur en eau liquide = non disponible	12%	14%
	Force du vent = non disponible	2%	
Données exploitables	teneur en eau liquide = 0 g m ⁻³	47%	86%
	teneur en eau liquide > 0 g m ⁻³	24%	
	Force du vent > 5 m/s		
	teneur en eau liquide > 0 g m ⁻³	15%	
	Force du vent < 5 m/s		

Tableau 3.2.2-2 Occurrence de la présence de gouttelette avec des vitesses de vent supérieures ou inférieures à 5 m s⁻¹

Le tableau 3.2.2-2 nous donne une idée sur la fraction du temps dans laquelle le spectre dimensionnel au puy de Dôme risque d'être biaisé par la présence de gouttelettes. Dans environ un quart du temps les particules supérieures à 70 nm sont échantillonnées avec une efficacité proche de 50% (d'après la figure 3.2.2-13). Ceci sera rappelé dans la présentation des résultats.

Notons enfin que ces conditions (nuage par vent fort) se produisent moins fréquemment au Népal qu'au puy de Dôme.

4. Analyse des propriétés physiques de l'aérosol au puy de Dôme

Ce chapitre est organisé autour de 3 paragraphes différents traitant tout d'abord de l'origine des particules d'aérosols au PDD et de leur variabilité temporelle pour ensuite nous intéresser aux mesures plus spécifiques sur le processus de nucléation.

Le site du puy de Dôme est un site instrumenté de manière très complète en matière de caractérisation des aérosols, ainsi que pour les paramètres météorologiques et différents gaz (chapitre 3.1). Sa localisation permet d'autre part d'échantillonner dans différents environnements (masses d'air marines, continentales et régionales), et dans diverses conditions (couche limite, troposphère libre, nuage). Cet ensemble de caractéristiques nous a permis de mettre en place sur les années 2005-2007 une base de données unique pour l'étude des aérosols.

Nous allons dresser dans un premier temps une « climatologie » de l'aérosol en tentant de comprendre ce qui influence sa taille et sa distribution sur un site tel que le puy de Dôme. En particulier nous étudierons dans la section suivante l'impact des différentes origines de masse d'air sur la distribution en taille des aérosols sous forme d'un article soumis en juin 2008 à Atmospheric Chemistry and Physics. Différents travaux couplent les types de masses d'air avec différents spectres dimensionnel d'aérosols comme par exemple Birmili et al. 2001; O'Dowd et al., 2001; Tunved et al. 2005 ou même encore Jaenicke (1993), mais seules deux études concernent à notre connaissance des études en haute altitude sur de longues périodes (Baltensperger et al 1997, Weingartner et al. 1999).

4.1. Spectre dimensionnel (selon masse d'air), article soumis à ACP

Seasonal variation of aerosol size distributions in the Free Troposphere and Residual Layer at the puy de Dôme station, France

H. Venzac, K. Sellegri, P. Villani, D. Picard and P. Laj

Laboratoire de Météorologie Physique, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France

Abstract

Particle number concentration and size distribution are important variables needed to constrain the role of atmospheric particles in the Earth radiation budget, both directly and indirectly through CCN activation. They are also linked to regulated variables such as particle mass (PM) and therefore of interest to air quality studies. However, data on their long-term variability are scarce, in particular at high altitudes. In this paper, we investigate the diurnal and seasonal variability of the aerosol total number concentration and size distribution at the puy de Dôme research station (France, 1 465 m a.s.l.). We report a variability of aerosol particle total number concentration measured over a five-year (2003-2007) period for particles larger than 10 nm and aerosol size distributions between 10 and 500 nm over a two-year period (January 2006 to December 2007). Concentrations show a strong seasonality with maxima during summer and minima during winter. A diurnal variation is also observed with maxima between 12:00 and 18:00 UTC. At night (00:00-06:00 UTC), the median hourly total concentration varies from 600 to 800 cm⁻³ during winter and from 1700 to 2200 cm⁻³ during summer. During the day (08:00-18:00 UTC), the concentration is in the range of 700 to 1400 cm⁻³ during winter and of 2500 to 3500 cm⁻³ during summer. An averaged size distribution of particles (10-500 nm) was calculated for each season. The total aerosol number concentrations are dominated by the Aitken mode integral concentrations, which drive most of the winter to summer total concentrations increase. The night to day increase is dominated by the nucleation mode integral number concentration. Because the site is located in the free troposphere only a fraction of the time, in particular at night and during the winter season, we have subsequently analyzed the variability for nighttime and free tropospheric (FT)/residual layer (RL) conditions only. We show that a seasonal variability is still observed for these FT/RL conditions. The FT/RL seasonal variation is due to both seasonal changes in the air mass origin from winter to summer and enhanced concentrations of particles in the residual layer/free troposphere in summer. The latter observation can be explained by higher emissions intensity in the boundary layer, stronger exchanges between the boundary layer and the free troposphere as well as enhanced photochemical processes. Finally, aerosols mean size distributions are calculated for a given air mass type (marine/continental/regional) according to the season for the specific conditions of the residual layer/free troposphere. The seasonal variability in

aerosol sources seems to be predominant over the continent compared to the seasonal variation of marine aerosol sources. These results are of regional relevance and can be used to constrain chemical-transport models over Western Europe

1. Introduction

The seasonal and diurnal variation of aerosol parameters such as PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentrations have been extensively documented in various environments (Putaud et al. 2004; Russel et al. 2004; Karaca et al. 2005; Ho et al. 2006). However, less information is available for the number related parameters such as particle number concentrations and size distributions. This is a considerable limitation because these variables are amongst the most relevant to constrain (1) directly the light scattering and absorption properties of the aerosols and (2) the number of CCN which in turn play an important role in the Earth radiation budget. Important parameters such as the scattering coefficient are strongly particle size dependent. Knowledge of these variables is also relevant to derive cloud condensation nuclei (CCN) concentration and, thus, the cloud droplet populations. Similarly, information on the spatial and temporal variability of number concentration and size is of great interest to constrain global and regional modeling and to investigate processes involved in particle formation and sinks.

Particle number concentrations and size distributions are also linked to the particle mass (Van Dingenen et al., 2005) and, for both climate and air quality studies, aerosol number concentration and size are often more pertinent parameters than the aerosol mass. In fact, the aerosol number concentration is dominated by its fine (particle diameter (D_p) $<1\mu\text{m}$) and specially ultrafine ($D_p < 0.1\mu\text{m}$) fractions. Because of the two competing processes of homogeneous nucleation and growth of particles by condensation of gas-phase species onto pre-existing particles, the number concentration of particles smaller than 20 nm has been observed to be anti-correlated with the aerosol volume and mass (Rodriguez et al. 2005). Hence, a reduction in the aerosol volume would result in an increase of the aerosol number concentration of the ultrafine particles. A more accurate knowledge of particle number and size is therefore clearly needed.

Long-term monitoring of aerosol number concentration and size distribution has been performed at several measurement sites in particular in the boundary layer at urban locations (Wehner and Wiedensohler, 2003; Ganguli et al. 2006; Ionati et al. 2006; Tuch et al. 2006), at rural and remote sites (Birmili et al. 2001; Mäkelä et al. 2000; Tunved et al. 2003; Rodriguez

et al. 2005), in the arctic atmosphere (Komppula et al. 2003), in marine environments (Satheesh et al. 2006; Yoon et al. 2006), and in the free troposphere (Nyeki et al. 1998, Weingartner et al. 1999, Osada et al. 2003).

Current knowledge of aerosol number size distributions has generally allowed to divide the number size distribution into a Nucleation mode (3-20 nm) representative of recent new particle formation, an Aitken mode (40-80 nm), and an accumulation mode (100-300 nm) representing more aged particles. The aerosol size distributions have been classically described as a function of the air mass type (marine, continental, mixed) (Birmili et al. 2001; O'Dowd et al., 2001; Tunved et al. 2005). However, even within the same air mass type, the aerosol is rapidly transformed through the influence from additional sources, or dilution, deposition and coagulation processes within 36 hours, leading to major aerosol size and concentration differences between locations separated by a few hundreds of kilometres (Tunved et al 2005). In addition to the clear air mass type dependency of aerosol properties for a given location, a pronounced seasonal variability has been observed in many environments. Marine aerosols in the boundary layer have shown a seasonal variation with a maximum number concentration during summer and a minimum during winter (Yoon et al, 2007). On the contrary, some continental aerosols show maximum concentrations during winter due to an accumulation of the particles within a low boundary layer height at night (Rodriguez et al. 2005), and other maximum concentrations during spring due to a maximal frequency of nucleation events (Komppula et al, 2000; Tunved et al. 2003). Hence, in order to use as realistic inputs as possible for climate modelling, it is necessary to deliver air mass based aerosol climatology for each season and representative of a specific area.

The observation of the seasonal and diurnal variation of atmospheric variables at remote high altitude sites brings additional valuable information on the horizontal and vertical extent of the anthropogenic influence on the larger regional and global atmospheric scales. Firstly because continuous measurements of fine aerosol size distributions and number concentrations from elevated sites are scarce in Europe (Nyeki et al. 1998; Weingartner et al. 1999), and secondly because mountain sites are often rather influenced by long-range transport than by local sources and, hence, provide information on the aerosol variability at the regional scale. In this paper, we report diurnal and seasonal variability of aerosol particles total number concentrations measured over a six-year period (2002-2007) and measurements of aerosol size distributions measured over a two-year period (January 2006 to December 2007) with special focus on the variability linked to long-range transport.

2. Sampling techniques and site

The puy de Dôme research station is located at 1 465 m above the sea level in central France (45°46'N, 2°57'E). The station is surrounded by a protected area where fields and forests are predominant. The city of Clermont-Ferrand (150 000 inhabitants) is located 16 km east of the station at 396 m a.s.l. Previous work at the station shows that the influence of the city on the puy de Dôme measurements is fairly limited, especially during nighttime. Meteorological parameters including wind speed and direction, temperature, pressure, relative humidity and radiation (global, UV and diffuse), atmospheric trace gases (O_3 , NO_x , SO_2 , CO_2), and particulate equivalent black carbon (eqBC) are continuously monitored throughout the year. Winter temperatures vary typically from -5 to +1 °C and summer temperatures from 10 to 20°C. Westerly winds are dominant. During the November-April period road access to the station is restricted while it is open to public transport for the rest of the year. Traffic generally stops 500 m away from the sampling station and does not influence sampled air composition. In fact, CO and NO_x concentrations are higher in the November-April period than in the May-September period, indicating that a local contamination is not observed.

Because the puy de Dôme station is more than 50% of the time in clouds, aerosol sampling is performed through a whole air inlet (WAI) which samples during cloudy conditions both aerosols and cloud droplets which are subsequently evaporated to cloud residues. Based upon theoretical considerations, the WAI is capable of efficiently sampling droplets $<35\ \mu m$ for wind-speeds $<10\text{ms}^{-1}$, thus, representing the majority of the cloud droplets population in a typical cloud (Sellegrì et al., 2003). The resulting aerosol size distribution is expected to be equivalent to that obtained after the natural dissipation of a cloud. Wind speed is decreased in the vicinity of the WAI by metallic fences ensuring efficient sampling even at elevated wind speeds. Total aerosol concentrations were measured from 2002 to 2005 using a TSI Inc. 3010 CPC for particles sizes larger than 10 nm. Discontinuities in the measurements were due to instrumental failures or use of the instrument for measurement campaigns elsewhere. This explains the lack of data during the first half of 2003 and 2005. The diffusion losses in the inlet are calculated to be less than 5% for particles larger than 15 nm. From January 2006 to December 2007 a SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) monitored the particle number size distribution (10-500 nm) through the WAI. The SMPS comprised a ^{63}Ni neutralizer, a custom-made Differential Mobility Analyzer (DMA) (Villani et al., 2007) selecting negatively charged particles, and a TSI Inc. 3010 Condensation Particle Counter (CPC). The

SMPS is operated continuously with a two-minute time resolution. The SMPS inversion takes into account the CPC efficiency and the charge equilibrium state (Wiedensohler, 1988) using 108 channels over the 10-500 nm range on the up-ramp of the voltage scan. The process of nucleation itself can not be examined in the present study, but some information can be extracted on the occurrence of new ultrafine particles formed by secondary processes, as 10-nm particles are of primary origin only when sampled very close to their source. Data quality of the size-distribution was first checked by comparing the integrated SMPS number concentrations with total concentrations measured by an additional TSI Inc. 3010 CPC connected to the same sampling line over limited periods, and second during several intercalibration procedures within the EUSAAR project (www.eusaar.net). During the 2008 intercomparison workshop, the number concentration particles measured with the SMPS was compared to a reference CPC counter and agreed within 20% for laboratory-generated ammonium sulfate particles, and 5% for ambient aerosols. Hence, we believe that the charging efficiency of the ^{63}Ni neutralizer is insufficient for heavily charged nebulized particles but adequate for ambient measurements. Losses in the DMA were reduced compared to a TSI-type 3081 column after the DMA inlet was modified (Villani et al., 2008). Actually, the SMPS showed one of the highest concentrations of ultrafine particles among the 11 SMPS present during the intercalibration, indicating that diffusion losses inside the instrument are limited. Size determination with latex 200 nm spheres agreed within 4% with a deviation underestimating the reference particle size.

In the framework of the present paper, the total number concentration is derived from direct CPC 3010 measurements from 2002 to 2005 and for 2007, and from integrated SMPS measurements for the whole year 2006 (no CPC measurements were available during 2006). The size distribution analysis discussed in this paper has been performed in the January 2006 to December 2007 period. Aerosol particle concentrations and size distributions are given for ambient temperature and pressure. The average temperature at the puy de Dôme during winter, spring, summer and autumn are -1.7 ± 1.8 , 3.4 ± 3.3 , 12.2 ± 2.9 , 5.9 ± 4.0 ($^{\circ}\text{C}$), respectively, and the respective average pressures are 852.4 ± 3.8 , 851.3 ± 3.6 , 856.4 ± 2.4 , 854.4 ± 3.2 (mbar), respectively.

Air mass three-day back trajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) (Draxler and Rolph 2003, Rolph 2003) with a resolution of 6 hours. Because the turnover time of aerosol particles has been evaluated to be from 1.6-1.7 days for nuclei size ranges, to 2.4 days for 200

nm particles (Tunved et al. 2005), we arbitrarily limit the back trajectories calculations to 72 hours.

3. Seasonal and diurnal variability

3.1. Particle number concentrations

Monthly median number particle concentrations were calculated from the TSI 3010 CPC five-minute number concentrations and integrated SMPS number concentrations in order to provide a clear picture of the concentrations long-term variability (Fig. 1a). We observe a clear seasonal variation over six years with maxima during summer and minima during winter. The average daily aerosol concentration is 2500 cm^{-3} in summer and 900 cm^{-3} in winter, respectively. The total carbonaceous mass concentration was also found to be more than two times higher during summer compared to winter at the puy de Dôme (Pio et al. 2007). Seasonal variations of the total particle number concentration have been documented in several environments (Yoon et al. 2007, Rodriguez et al. 2005, Komppula et al. 2000, Nyeki et al. 1998; Weingartner et al. 1999; Osada et al. 2003, Van dingenen et al. 2005) with maxima differing according to the site. Compared to the extensive study of Van Dingenen et al. (2004) for European sites, the puy de Dôme concentrations fall between those measured at the high altitude site of Jungfraujoch, Switzerland, and those measured at the boundary layer site of Aspvreten in Sweden. A seasonal variation was not systematically observed by Van Dingenen et al., (2004) for all European sites, showing that the combination of source strength, dilution (due to the boundary layer height), and sink (by precipitation) produce very different features amongst European sites.

From the rather long data set presented in this work, we observe a trend in the aerosol number concentrations with a minimum in 2006. The trend originates from variations in the summer concentrations, while winter concentrations remained rather constant with time during this period. The summer concentrations decrease with a rate of $350 \text{ cm}^{-3} \text{ year}^{-1}$ (9 %). It is difficult at this stage to provide an explanation to this decreasing trend based on a limited number of years. There is a clear need to verify whether similar trends are observed at other high altitude stations in Europe. We can notice that trends in CN concentrations are paralleled with trends in summer temperatures ($-0.9^{\circ}\text{C year}^{-1}$ with respect to $-0.36^{\circ}\text{C year}^{-1}$ during winter). The link between a decrease in temperature and a decrease in aerosol number

concentrations could be attributed to several reasons such as temperature-related changes in biogenic emissions, enhanced photochemical processes associated with sunny summers, or stronger vertical transport to the puy de Dôme height associated with higher temperatures. However, the potential link between temperature and CN concentrations is clearly indirect and beyond the scope of the present study.

All of the processes mentioned above should lead to higher concentrations during the day compared to during the night. Figure 1b shows that the trend in decreasing aerosol concentrations over the years is indeed more detectable in the daytime concentrations than in the nighttime concentrations. The diurnal variability of the median concentration has been calculated for four different seasons corresponding to the maximum concentrations (June-July-August: summer), the minimum concentrations (December-January-February: winter) and intermediate concentrations (March-April-May: spring and September-October-November: autumn) (Fig. 2). The diurnal variation of the median number concentration shows high values between 12:00 and 18:00 UTC for all seasons. At night (00:00-06:00), the median hourly total concentration varies from 500 to 750 cm^{-3} during winter and from 2000 to 2750 cm^{-3} during summer. During the day (08:00-18:00), the concentration ranges from 700 to 1100 cm^{-3} during winter and from 3200 to 4000 cm^{-3} during summer, representing an increase in concentration from night to day of 40-47% and 45-60% for winter and summer, respectively.

In boundary layer sites, the particle number concentrations do not always show a diurnal variation. In Finnish and Swedish remote measurement stations, an increase of concentrations is observed during the day only for nucleation event days (Tunved et al. 2003). The increase of concentrations during the day observed at the puy de Dôme station can result from nucleation events (Venzac et al., 2007), but can also result from the growth of the boundary layer over the height of the mountain top, or more intense daytime emissions during the warm season, as mentioned earlier. An increase of biogenic emissions with higher temperatures during summer would not necessarily be detected in the boundary layer because higher temperatures also lead to a higher boundary layer height in which particles are more diluted.

3.2. Size distributions

The record of aerosol size distributions at puy de Dôme spans over a shorter period (January 2006 to December 2007) but still permits to derive a seasonal variability of size-segregated aerosol concentrations. The size distributions can be split into three lognormal modes. Each lognormal mode is described by its modal median diameter (D_p), geometric standard deviation (σ) and integral number concentration (N). The SMPS data were fitted from one-hour averages, using a Labview procedure in which the modal diameters are constrained within a diameter range. The modal diameter ranges are $D_p < 35$ nm for the nucleation mode, $35 < D_p < 70$ for the Aitken mode, and $D_p > 70$ nm for the accumulation mode. In the fitting procedure, the modal integral number concentrations were initialized with the integral number concentrations summed over the above mentioned size ranges. The nucleation mode cannot be well captured by our fitting procedure when the modal median diameter is close to the SMPS detection limit of 10 nm and, therefore, at the onset of new particle formation events, the size and concentrations of new particles may be misestimated.

Correlation plots between the modal integral number concentrations and the total number concentrations show that the best correlation is found for the Aitken mode integral number concentrations ($R^2=0.61$) which represent around half of the total number concentration over the whole year. The accumulation mode integral number concentrations are less correlated with the total number concentration ($R^2=0.38$) and represent 30% of the total number concentrations. The least correlated modal number concentrations are found for the nucleation mode ($R^2=0.27$) which accounts for 20% of the total concentrations.

The analysis of nighttime (00:00 to 06:00 UTC) and daytime (06:00 to 19:00 UTC) median size distributions for the different seasons (Figure 3) evidences different features which are also outlined by the lognormal characteristics summarized in Table 1.

The ultrafine particles are four to five times more numerous during summer than during winter. This is consistent with more frequent nucleation events during summer compared to winter. This tendency is also observed for the Aitken and accumulation mode integral number concentrations which are both increased in summer by a factor of 3 and 6, respectively, compared to winter number concentrations. Part of this last observation is presumably due to more frequent vertical transport of pollution plumes from the boundary layer during summer. Aitken particles comprise a higher number fraction of the total particle concentration, and

drive the winter to summer increase observed on the total number concentrations (with, during daytime, 1240 more particles cm^{-3} during summer compared to winter).

Diurnal variations of the size distribution can be averaged for each of the four seasons (Figure 4). For each season, the evolution of the size distribution during a full day is structured as follows: 1-at night an Aitken mode prevails, 2-in the morning freshly formed ultrafine particles appear around 9:00 UTC, and 3-grow into the Aitken mode in the following hours. The accumulation mode integral concentrations rise in the morning as well, but later than the nucleation mode integral number concentrations. The nucleation and accumulation mode integral number concentrations are not correlated over the whole period, which shows that the new ultrafine particle formation process is not linked to the transport of pollutants (represented by the accumulation mode particles). The nucleation mode that we describe in the present paper represents an already grown nucleation mode as it is detected after particles have reached diameters larger than 10 nm. An adequate instrument (Air Ion Spectrometer, AIS) has been used to track nucleation events down to the sub-nanometer size. It shows that nucleation is observed on average on half of the measurement days, with a minimum frequency of 29 % during winter (Venzac et al. 2007, and unpublished data). The solar radiation reaching the puy de Dôme station shows a significantly higher median value for nucleation event days than for non event days, indicating that nucleation seems favoured under clear sky conditions. Frequent new particle formation events has recently been observed at 5 079 m a.s.l., Nepal, which may be associated to the occurrence of polluted valley air masses mixing up with free tropospheric air (Venzac et al. 2008). A more detailed description of the seasonal variation of nucleation and new particle formation events taking place at the Puy de Dôme will be described in a separate paper. New particle formation and growth is defined by the occurrence of higher concentrations of 10 nm particles at midday and their following growth of 10 nm particles to larger sizes (up to the Aitken mode size). Due to their relatively high frequency, the impact of new particle formation and growth events is detectable on the median size distribution shown in Figure 4 for all seasons. For all seasons, the total particle concentration increase during the day compared to night observed in section 3.1. is mainly due to an increase of the nucleation mode particles concentrations. This increase is highest during summer (425 more particles cm^{-3} during daytime compared to nighttime). The median growth rate of 10 nm particles which can be inferred from Figure 4 are 5.6, 5.2, 4.8 and 4.7 nm h^{-1} for spring, summer, autumn and winter, respectively. These

growth rates falls within the range of values measured in remote rural environments (Kulmala et al., 2004).

We observe that the nucleation modal median diameter ranges between 15 nm and 25 nm at night, and between 15 nm and 19 nm during the day, from winter to summer respectively. Except during winter, particles which have freshly nucleated during the day have a smaller size than the more aged nucleation mode particles observed during the night, observed with lower concentrations, due to probable coagulation processes. The aged, nighttime nucleation mode particles are larger during summer compared to winter, which is consistent with the presence of more VOCs leading to enhanced growth in summer compared to winter. The median diameter of the Aitken mode particles varies between 43 nm and 52 nm during the night (winter and summer, respectively), and between 41 nm and 51 nm during the day. Hence, the Aitken and accumulation mode median diameters are also larger during summer than during winter.

These results can be compared to the aerosol size distribution seasonal analysis performed by Nyeki et al. (1998) and Weingartner et al. (1999) for the Jungfraujoch station (3 580 m asl, Switzerland). Minimum particle number concentrations were also found for winter and maximum during summer. Nighttime Aitken integrated number concentrations are 270 cm^{-3} during winter compared to 455 cm^{-3} during summer, which is two (winter) to three times (summer) lower than to the puy de Dôme Aitken mode number concentrations. At the Jungfraujoch station, the Aitken mode number concentrations dominate the total number concentration, which is in agreement with our measurements. Modal median diameters found at the Jungfraujoch station are, on average over the year, very similar to the ones found in the present study. Moreover, Weingartner et al. (1999) found a seasonality of the modal median diameter of both Aitken and accumulation modes, with larger diameters during summer compared to winter. The accumulation mode integral number concentrations are also similar for both sites during winter, but twice as high at the puy de Dôme station during summer. This observation indicates a higher influence of the boundary layer on the accumulation mode number concentrations at puy de Dôme during summer with respect to higher altitude sites such as Jungfraujoch. Similar altitude dependency of aerosol variables is discussed by Legrand et al. (2007).

4. Links between Aerosol physical properties and the air mass origin

The observed variability of the particle concentration and size distribution at puy de Dôme may result from different processes including local dynamics and in particular: a) changes in the mixing layer height bringing more or less concentrated boundary layer air to the sampling site, b) emission intensity at the surface, c) seasonality of air mass origin advected to the site, and d) photochemical processes leading to secondary particles. We already showed that the factor (d) is playing a role in the diurnal variability with the high contribution of the nucleation mode integral concentrations to this variability. Moreover, the frequency of new particle formation events changes according to season, leading also to a seasonal variability. It is not easy to dissociate the role of each of these processes as they may be enhanced or suppressed by identical variables. For example, photochemical processes and elevation of the mixing height are both enhanced by intense radiation solar radiation. In the following section, we will study the seasonal evolution of factors (a) and (c) to provide a better description of the causes for the variability of the physical properties of long-range transported aerosols.

4.1. Seasonality of the boundary layer air reaching the puy de Dôme

The vertical transport from the boundary layer to the puy de Dôme station can be as a first approximation derived by modelling the height of the boundary layer using ECMWF products. In Fig. 5, the 3-hour average height of the boundary layer is calculated for the four seasons using 4 years of computed data, from 2003 to 2007. Boundary layer heights are derived from meteorological fields of the ECMWF IFS model (6-hourly forecast, based on 4D-VAR analyses) (ECMWF, 2002) for the latitude and longitude of the puy de Dôme with a resolution of $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$. Results confirm that the air reaching the puy de Dôme sampling site is strongly influenced by the BL during the day in summer, while on average, the model shows that the site lies above the boundary layer, either in the residual layer or in the free troposphere (FT), in winter. At night, the modeled BL height is lower than 500 m a.s.l. for all seasons.

However, we have to consider that the exchange between BL and FT at mountain sites is further increased by forced convection which is not properly accounted for by global forecast models. To study the possibility that the seasonal variation of aerosol concentrations observed at night can be due to a seasonal variation of forced convection, we calculated the probability for the boundary layer height computed at night to be uplifted to the height of the puy de

Dôme. First, the relationship between the wind speed and atmospheric stratification can be quantified with the Froude number (F) according to Eq. (1) (Baines, 1997):

$$F = \frac{U_0}{NH} \quad (1)$$

Where U_0 is the wind speed at the height of the puy de Dôme, H the height difference between the puy de Dôme station and the foot of the mountain, and N the Brunt-Väisälä frequency calculated according to Eq. (2):

$$N = \sqrt{\frac{g}{\theta_v} \frac{\partial \theta_v}{\partial z}} \quad (2)$$

where θ_v is the virtual potential temperature and z the altitude. For unstable conditions, the boundary layer will presumably reach the height of the puy de Dôme when it encounters the obstacle. For stable conditions, a splitting height H_s can be calculated according to Eq. (3):

$$H_s = H(1 - F) \quad (3)$$

For an altitude lower than H_s , the flux will deviate from the obstacle while at altitudes higher than H_s it will be uplifted along the mountain slope. H_s was calculated every 3 hours for the 2006 and 2007 period (over which only about 22% of the full meteorological data are available), and compared with the boundary layer height simulation. At nighttime, H_s is below the BL calculated height for 62% of the summer observation and 54% of winter observations. Hence, for a little more than half of the time, uplifting of BL air to the top of the mountain potentially takes place at night. However, no clear seasonality is observed in the calculation of H_s for nighttime hours. Still, both number concentrations and size distributions present a clear seasonal signal when only the nighttime measurements are selected (Figure 1b and Figure 5). We observe an increase of nighttime concentrations from winter to spring and autumn and finally summer. This increase can not be explained by a seasonal variation of the BL air influence on the puy de Dôme atmospheric concentrations but rather by a seasonal variability of the tropospheric aerosol, whether it is linked to the BL or to the residual layer/free tropospheric composition.

Hence, by selecting only the nighttime aerosol concentrations, we can exclude the source of seasonal variability due to the seasonal change in the frequency at which the BL height reaches the top of the puy de Dôme. In the following sections, we will explore the other possible causes for seasonal variability on the tropospheric aerosol concentrations by selecting nighttime concentrations.

4.2. Seasonality of air mass types reaching the puy de Dôme

In this section, we investigate the variability of air mass back trajectories according to seasons. It should first be noted that the height of the air mass back trajectory endpoints, using the HYSPLIT transport and dispersion model, does not vary with the season. The variability can, therefore, not be explained by air masses having spent more time, on average, close to the ground. The frequency distribution of three-day back trajectories arriving at the puy de Dôme station, calculated using HYSPLIT, are mapped in Fig. 6 for summer and winter. We have discarded spring and autumn seasons for studying the causes of seasonal variability as the differences are most pronounced between summer and winter. The calculation is statistically performed over the whole 4-year measurement period with a 10° longitude per 10° latitude and a one day (midnight) resolution. We chose this type of representation rather than a sector type of air mass classification in order to take into account the time during which the air mass is transported over a continental area. Long-distance trajectory paths are associated with high wind speeds and represent air masses with a shorter lifetime over the continent.

The comparison of air mass trajectory pathways for different seasons shows that winter air masses reaching the puy de Dôme have traveled over longer distances from the west compared to summer air masses. The seasonal variation in the length of transport routes could partially explain the aerosol concentration seasonality at night. Tunved et al. 2005 observed that equivalent air masses contain very different aerosols when investigated at different stations. They argued that both formation area and transport pathways are crucial to shape the aerosol size distribution. Using our data set, we can investigate, for a given air mass trajectory path, whether a seasonal variation is still observed on the aerosol total concentrations. The goal here is to further investigate the cause of the seasonal variation of the aerosol concentration at night at the puy de Dôme station.

4.3. Nighttime seasonality of a given trajectory path

We calculated the puy de Dôme median particle number concentrations during winter and summer according to the origin of air masses (defined by trajectory path) (Figure 7). For the same reason as stated in Section 4.2, we limited our investigation to winter and summer. We observe that for a given trajectory path, concentrations are significantly higher during summer

than during winter. On average, at night and in marine air masses, aerosol particles are 4.4 ± 1.8 times more concentrated during summer than during winter for a same transport route. In continental air masses, we also observe an increase of the aerosol particle concentrations by a factor of 5.8 ± 1.3 from winter to summer. There is no latitudinal gradient in the winter to summer increase.

Hence, part of seasonality in the nighttime particle concentrations is likely due to a seasonal change in the emission sources within the troposphere/residual layer. The aerosol particle concentration integrated over the whole atmospheric column is clearly increased from winter to summer, as captured by regional chemistry models over Europe (Marmer and Langmann, 2007). Finally, enhanced secondary particle formation in the boundary layer or in the FT in summer can also feed the nighttime aerosol concentrations. In fact, the increase of total aerosol concentrations at the puy de Dôme level between winter and summer at night are driven by an increase of the nucleation and accumulation modes integral concentrations (Table 1). This confirms that one of the processes responsible for the high altitude higher concentrations during summer is new particle formation.

5. Size distributions in the free troposphere/residual layer according to air mass types

In order to provide typical aerosol size distributions of large scale relevance, the analysis is now constrained to nighttime measurements for which the splitting height H_s (section 4.1.) is superior to the BL Height (section 4.1.), hence to the free tropospheric/residual layer air masses. The lognormal fitting parameters of the distribution are given in Table 2 and size distributions plotted in Fig. 8 .

Discrimination between marine and continental air masses is arbitrarily performed on the basis of Fig. 6. Marine air masses are defined as those with 72 hours air mass trajectory pathways originating further west of longitude 20° W, while continental air mass are defined as those originating further East of longitude 10° E. Trajectory pathways originating between these two longitudes and between 40° N and 50° N latitudes are characteristics of regional air masses which spent substantial amount of time over continental areas in particular over Western Europe.. During winter, advection of the three air mass types (marine, continental and regional) occur with about the same frequency (38%, 41% and 21% for marine, regional

and continental, respectively) while during summer, regional air masses are more frequent and continental air masses rarer (25%, 72% and 4%, respectively).

- Size distributions in marine air masses

The total concentration of marine air masses sampled at the puy de Dôme station is on average 300 cm^{-3} during winter and 1090 cm^{-3} during summer. Marine aerosol total number concentrations are dominated by the Aitken mode number concentrations, representing 56% and 59 % of the total particle number in winter and summer, respectively. In these air masses, the Aitken mode median diameters are found at 39-42 nm and the accumulation median diameter at 105-120 nm, with the largest diameter found during summer as reported for the whole data set.

The puy de Dôme marine aerosol sizes and concentrations can be compared to those with clean marine aerosols sampled at the Mace Head research station, Ireland. While number concentration in winter are similar, concentration in summer is two time higher at puy de Dôme as respect to Mace Head (Yoon et al., 2007). This indicates that air masses originating from the Atlantic Ocean acquire more continental characteristics over land, even if transport takes place at high altitude. This continental impact is however reduced in winter for which the air mass conserves a very strong marine signature. In that case, aerosols sampled at 1465 m a.s.l. in air masses of marine origin are not significantly different from aerosols sampled directly in the marine boundary layer from which they may have been transported at higher altitudes. Modification of marine air masses over land is also observed by Birmili et al. (2001) at a BL site in central Germany where marine air masses had acquired strong continental characteristics during their transport over the continent. Birmili et al. (2001) measured in these air masses an aerosol concentration of 2300 cm^{-3} in the Aitken mode and 500 cm^{-3} in the accumulation mode. Marine air masses sampled during autumn at Hyytiälä also contained median particle concentrations on the order of 2000 cm^{-3} , excluding the nucleation mode (Tunved et al., 2003), which is significantly higher than concentrations usually measured at coastal sites. Aerosol concentrations at Coastal stations reported by Tunved et al.,(2005) are similar to those found in this work (Tunved et al., 2005). A comparison with particle size distributions sampled at Monte Cimone (Northern Italy) originating from the Mediterranean sea sectors shows that Aitken mode particles are four times more concentrated and almost two times larger than the puy de Dôme aerosols in marine air masses (Van Dingenen et al. 2005).

The concentrations and size of aerosols sampled at the puy de Dôme in marine air masses are actually closer to those sampled at the Monte Cimone in free tropospheric air masses than to those sampled in marine air masses, as classified by Van Dingenen et al. (2005). The question is whether the definition of “free troposphere” type of aerosols is sufficient as a global classification, or if this type should be further subdivided into “free troposphere-marine”, and “free troposphere-continental” aerosol.

- Size distributions in continental air masses

The total concentration in continental air masses sampled at the puy de Dôme station is on average 375 cm^{-3} during winter and 2285 cm^{-3} during summer. The nucleation and Aitken mode integral number concentrations are of the same order of magnitude as in marine air masses for all seasons. These concentrations are significantly lower than those given by Whitby (1978) for Aitken mode particles for continental aerosols (6400 cm^{-3}). The major difference between marine and continental air masses is found in the accumulation mode integral number concentrations during summer. About half of the total aerosol concentration is found in the accumulation mode in continental air masses during summer. Tunved et al. (2005) already observed an increase in Aitken and accumulation mode number concentrations with increasing continental influence. The Aitken and accumulation mode integral concentrations in continental air masses are lower than those given by Whitby (1978) but larger than those observed at Hyytiälä during summer, (Mäkelä et al., 2000). In agreement with Tunved et al. (2003) at the Hyytiälä remote boreal forest station, the summer Aitken mode median diameter is shifted toward larger sizes (37 nm in winter and 58 nm in summer), as reported for the whole data set.

Our results compare well to those of aerosols sampled in the remote boreal forest both in terms of concentration and size, except for 1) the nucleation mode, partly because we selected nighttime measurements and 2) for higher accumulation mode summer concentrations at the puy de Dôme. The puy de Dôme summer continental aerosol also compares very well to Eastern Europe air masses sampled during summer at the Monte Cimone station (Van Dingenen et al., 2005). As a result, it appears that the air masses sampled at the puy de Dôme, the boreal forest (Hyytiälä), or the Monte Cimone for Eastern sectors have similar characteristics, which would be inherent to background continental air masses.

- Size distributions in regional air masses

Aerosols sampled within regional air masses show higher concentrations compared to those sampled in continental air masses both for the winter (830 cm^{-3}) and summer (3350 cm^{-3}) seasons. Basically, all modal integral concentrations are doubled in regional air masses compared to continental air masses, except for the accumulation mode number concentrations which are similar in both air mass types. Moreover, particles in the regional air masses are larger compared to particles sampled in marine and continental air masses, and 75th percentile concentrations reach higher values than in continental air masses in winter. This can potentially be due to longer residence times above anthropogenic source areas along such as the UK Benelux, Germany, northern France down to Spain and the Marseille/Genoa area. In terms of size and concentrations, aerosol size distributions observed at the puy de Dôme station in regional air masses are comparable to those sampled in west-European or east-European sector air masses at the Monte Cimone station during summer (Van Dingenen et al., 2005). These aerosols may be representative of 1-2 day aged anthropogenic particles mixed with background FT/residual aerosols.

Overall, the number concentrations derived for the free troposphere/residual layer are significantly lower than those discussed before data reduction for all air masses except for regional air masses. Actually, the marked seasonal variation observed on the total data set mainly seems to be attributed to the regional air masses. This can be explained by the frequent high particle concentrations in regional air masses. However, seasonal changes are still observed for all air mass types. Summer modal integral number concentrations are increased by a factor of 3 compared to winter for all air mass types and modes, except for the continental and regional air masses accumulation modes which are increased by a factor of 18 and 8, respectively. Again, this can be due to both seasonal changes in the air mass origin from winter to summer as described in section 4.2. and enhanced particle concentrations in the residual layer/free troposphere in summer. The latter observation may be explained by higher emission intensity in the boundary layer during summer, stronger exchanges between the boundary layer and the free troposphere, as well as by enhanced photochemical processes.

Summary and Conclusions

Five years of integrated aerosol concentrations and two years of aerosol size distributions sampled from the puy de Dôme mountain site have been analyzed in order to provide an air

mass-based climatology of aerosol properties. Total concentrations were inferred from a CPC 3010 with a size cut of 10nm, while size distributions were calculated from SMPS measurements over the 10 to 500 nm size range. We observed a strong seasonality with maximum number concentrations during summer and minimum number concentrations during winter. This variability results from various processes acting at different temporal scales which are studied separately. Concentrations show a clear diurnal variation with a maximum during daytime and minimum during nighttime. The diurnal increase is first attributed to the BL height development during the day which reaches the height of the puy de Dôme more frequently during the warm seasons and may partly explain the seasonal variability in the daily aerosol concentrations. Second, the diurnal increase can be attributed to frequent new particle events. At the puy de Dôme, a nucleation mode with a geometric median diameter at 15-16 nm appears at midday and is observed to grow in size during the night at all seasons. An increase in the number concentration from winter to summer is found for each mode but particularly for the Aitken mode. We also found a winter to summer increase in the particle median diameter in all modes, presumably attributed to higher concentrations of condensable gases during summer.

At night (00:00-06:00), the median hourly total concentration varies from 600 to 800 cm⁻³ during winter and from 1700 to 2200 cm⁻³ during summer. At the puy de Dôme, the seasonal variations of the nighttime aerosols appear to be independent of the seasonal variations of the nighttime BL height. We observed that the seasonal change in the nighttime concentration is partly due to a seasonal variability in the transport routes. The air masses reaching the puy de Dôme experience shorter residence times over the continent during winter compared to summer. But we also found that for a given transport route, nighttime aerosol particles are more concentrated during summer compared to winter. Thus, other factors than the trajectory path seasonal variability are responsible for the seasonality in the nighttime concentrations.

The residual layer/free troposphere nighttime samples were selected from our data set and further segregated into marine, continental or regional air mass types. Aerosol size distributions are not very different when sampled in marine air masses or in continental air masses, except for a drastic summer increase of the accumulation mode number concentrations in continental air masses. On average, the aerosol size distributions sampled at the puy de Dôme in marine air masses compare well with those reported in the literature for the clean marine boundary layer, but this remains to be confirmed by chemical analysis. Aerosol size distributions sampled at the puy de Dôme in marine air masses are also very

similar to those sampled in free tropospheric air masses as classified by Van Dingenen et al. (2005). In continental air masses, the aerosol size distribution sampled at the puy de Dôme compare well to those reported by Tunved et al. (2003) in the boundary layer and by Van Dingenen et al. (2005) at the Monte Cimone station in western and eastern European air masses during summer. Again, a chemical analysis would help to improve our understanding of the similarities between the puy de Dôme aerosol particles and aerosol particles at other background sites.

After data reduction, we found that the aerosol number concentrations are still significantly higher during summer than winter, which can be due to both seasonal changes in the air mass origin from winter to summer and enhanced concentrations of particles in the residual layer/free troposphere in summer. Latter observation may be explained by increased emission intensity in the boundary layer during summer associated with stronger exchanges between the boundary layer and the free troposphere, as well as by enhanced photochemical processes. The seasonal variability in aerosol sources seems to be predominant over the continent compared to the seasonal variation of marine aerosol sources. This enhanced seasonal variability over the continent is mainly found for the accumulation mode particles. We believe that the seasonal dependence of the number concentration and size distribution for different air masses can be extrapolated to the regional scale and, therefore, used as input to transport models.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication. They are also very grateful to Michel Ramonet who provided the boundary layer heights, and we warmly thank Sabine Philippin and Mariana Berthet. This work has been supported by financial contributions from ADEME, the Auvergne region, INSU-CNRS under the LEFE research program and the European projects EUSAAR (R113-CT-2006-026140) and EUCAARI (0136 833-2)

References

- Baines P. G., Topographic Effects in Stratified Flows Cambridge University Press, ISBN 0521629233, 9780521629232, 1997
- Birmili W., Wiedensholer, A., Heintzenberg, J. and Lehmann, K.: Atmospheric particle number size distribution in central europe: statistical relations to air masses and meteorology, *Journal of Geophysical Research*, 106, D23, 32005-32018, 2001
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. 2003
- ECMWF, IFS documentation, <http://www.ecmwf.int/research/ifsdocs/>, 2002.
- Ganguly, D., Jayaraman, A. and Gadhavi, H.: Physical and optical properties of aerosols over an urban location in western India: Seasonal variabilities, *J. Geophys. Res.-Atmospheres* 111 (D24): Art. No. D24206, 2006
- Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Chow, J. C., Watson, J. G. and Chan, C. K.: Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong. *Sci. Total Environ* 355 (1-3), 276-287, 2006
- Karaca, F., Alagha, O. and Erturk, F.: Statistical characterization of atmospheric PM10 and PM2.5 concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul,Turkey, *Chemosphere* 59 (8): 1183-90 May 2005 (Epub 2005 Jan 07)
- Komppula, M., Lihavainen, H., Hatakka, J., Paatero, J., Aalto, P., Kulmala, M. and Viisanen, Y.: Observations of new particle formation and size distributions at two different heights and surroundings in subarctic area in northern Finland, *J. Geophys. Res.-Atmospheres* 108 (D9): Art. No. 4295, 2003
- Kulmala M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35, 143–176, 2004
- Lonati, G., Giugliano, M.: Size distribution of atmospheric particulate matter at traffic exposed sites in the urban area of Milan (Italy) *Atmos. Environ.* 40: S264-S274 Suppl. 2, 2006
- Mäkelä J. M., Koponen, I. K., Aalto, P. and Kulmala, M.: One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosol in southern Finland, *J. Aerosol Sci.*, 31, 595-611, 2000.
- Marmer, E. and Langmann, B.: Aerosol modelling over Europe: 1. Inter annual variability of aerosol distribution, *J. Geophys. Res.*, vol. 112, D23S15, doi:10.1029/2006JD008113, 2007.
- Nyeki S., Li, F., Weingartner, E., Streit, N., Colbeck, I., Gäggeler, H. W., and Baltensperger, U.: The background aerosol size distribution in the free troposphere: An analysis of the annual cycle at a high-alpine site, *J. Geophys. Res.* 103, 31749-31762, 1998.
- O'Dowd, C.D., Becker, E. and Kulmala, M.: Mid-latitude North Atlantic aerosol characteristics in clean and polluted air, *Atmos. Res.*, 58, 167-185, 2001.
- Osada K., Kido, M., Iida, H., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Nagatani, M., Nakada, H.: Seasonal variation of free tropospheric aerosol particles at Mt. Tateyama, central Japan, *J. Geophys. Res. - Atmospheres* 108 (D23): Art. No. 8667, 2003
- Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A. Preunkert, S. and Schöck, M.: Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, Vol. 112, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038, 2007

Putaud J.P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M.-C. Facchini and S. Decesari *et al.*, A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38 (2004), pp. 2579–2595, 2004

Raes F., R. Van Dingenen, E. Cuevas, P.F.J. Van Velthoven and J. M. Prospero, Observation of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical Northeast Atlantic: discussion of processes determining their size distribution, *J. Geophys. Res.*, vol. 102, N17, 21315-21328, 1997

Rolph, G.D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD., 2003

Russell, M., Allen, D.T., Collins, D.R. and Fraser, M.: Daily, seasonal, and spatial trends in PM_{2.5} mass and composition in Southeast Texas, *Aerosol Sci Tech* 38: 14-26 Suppl. 1, 2004

Rodriguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., Martins-Dos Santos, S., Roselli, D.: Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy - relationship to air quality monitoring, *Atmos. Environ.*, 39 (36), 6734-6746, 2005

Satheesh, S. K., Moorthy, K. K., Kaufman, Y. J. and Takemura, T.: Aerosol optical depth, physical properties and radiative forcing over the Arabian Sea, *Meteorol. Atmos. Phys.* 91 (1-4): 45-62, 2006

Tuch, T. M., Herbarth, O., Franck, U., Peters, A., Wehner, B., Wiedensohler, A., and J. Heintzenberg, J.: Weak correlation of ultrafine aerosol particle concentrations <800 nm between two sites within one city., *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 16 (6), 486-490, 2006

Tunved, P., Hansson, H.-C., Kulmala, M., Aalto, P., Viisanen, Y., Karlsson, H., Kristensson, A., Swietlicki, E., Dal Maso, M., Ström, J., and Komppula, M.: One year boundary layer aerosol size distribution data from five Nordic background stations, *Atmos. Chem. Phys.*, 3., 2183-2205, 2003.

Tunved, P., Nilsson, E. D., Hansson, H.-C. and Ström, J.: Aerosol characteristics of air masses in northern Europe: Influences of location, transport, sinks, and sources, *J. Geophys. Res.* 110, D07201, doi:10.1029/2004JD005085, 2005.

Van Dingenen R., Putaud, J.-P., S. Martin-Dos Santos, S. and Raes, F.: Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2203-2226, 2005.

Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Aurélie Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A. and Wahlin, P.: A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.* 38 (16): 2561-2577, 2004

Venzac, H., Sellegri, K. and Laj, P. Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France. *Boreal Env. Res.*, 12: 345–359, 2007.

Venzac H., K. Sellegri, P. Laj, P. Villani, P. Bonasoni, A. Marinoni, P. Cristofanelli, F. Calzolari, S. Fuzzi, S. Decesari, M.-C. Facchini, E. Vuillermoz, G. P. Verza, High Frequency New Particle Formation in the Himalayas, *PNAS*, Vol. 105, Issue 41, 15666-15671, 2008

Villani, P., Picard, D., Michaud V., et al. (2008): Design and Validation of a Volatility Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (VH-TDMA) to Characterize the Relationships Between the Thermal and Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology*, 42, 9, 729 – 741, 2008.

Wehner B. and Wiedensohler A.: Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases, *Atmos. Chem. Phys.* 3: 867-879, 2003

Weingartner, E., Nyeki, S., and Baltensperger, U.: Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750$ nm) at a high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), *J. Geophys. Res.*, 104, 26809-26820, 1999.

Wiedensohler, A. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19, 387-389, 1988

Whitby, K. T.: The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159, 1978.

Yoon, Y. J., Ceburnis, D., Cavalli, F., Jourdan, O., Putaud, J. P., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Sellegri, K., Jennings, S. G. and O'Dowd, C. D.: Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols, *J. Geophys. Res.*, Vol. 112, No. D4, D04206 <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD007044>, 2007.

Yoon, Y. J., O'Dowd, C. D., Jennings, S. G. and Lee, S. H.: Statistical characteristics and predictability of particle formation events at Mace Head, *J. Geophys. Res.*, Vol. 111, D13204, doi:10.1029/2005JD006284, 2006

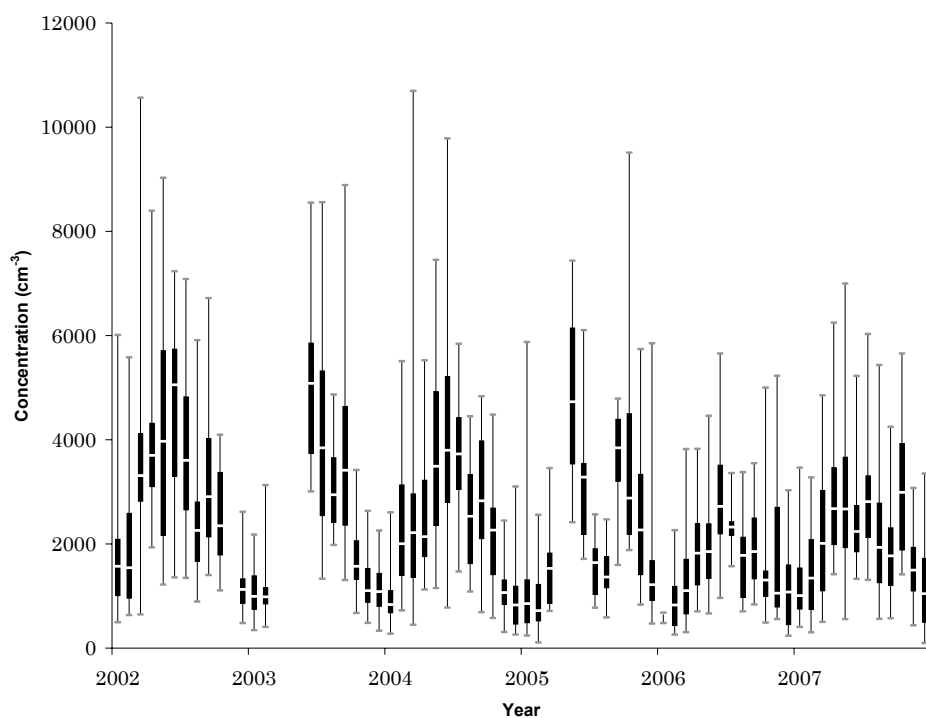
Analyse des propriétés physiques de l'aérosol au puy de Dôme

		Night			Day		
		σ	D_p (nm)	N (cm ⁻³)	σ	D_p (nm)	N (cm ⁻³)
Nucleation	Winter	1.5	15	50	1.5	15	180
	Spring	1.5	24	100	1.5	19	300
	Summer	1.4	25	275	1.6	16	700
	Autumn	1.4	25	150	1.6	17	330
Aitken	Winter	1.7	43	460	1.7	41	460
	Spring	1.6	48	580	1.6	51	725
	Summer	1.65	50	1325	1.75	51	1700
	Autumn	1.65	52	610	1.7	49	700
Accumulation	Winter	1.5	130	105	1.5	125	130
	Spring	1.45	130	325	1.5	137	460
	Summer	1.5	135	675	1.5	140	750
	Autumn	1.5	135	250	1.5	130	325

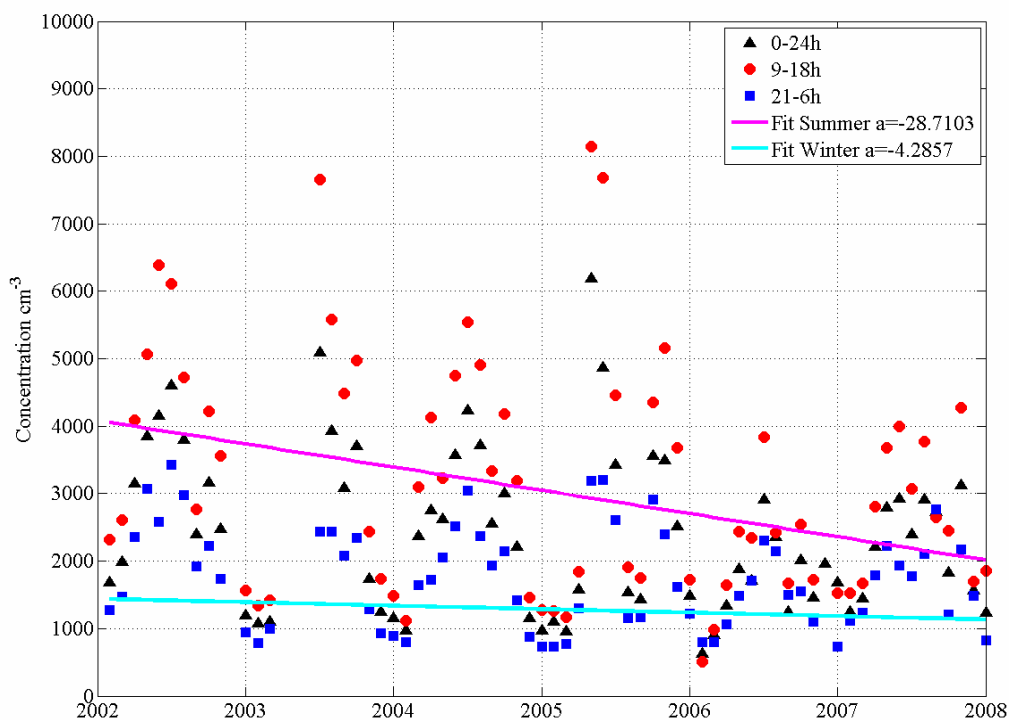
Article 1 Table 1. Parameters resulting from the log normal fitting procedure on the average daytime (06:00 to 19:00 UTC) and nighttime (00:00 to 06:00 UTC) SMPS size distribution lognormal parameters calculated for each season from January 2006 to December 2007.

		Winter			Summer		
		σ	D_p (nm)	N (cm ⁻³)	σ	D_p (nm)	N (cm ⁻³)
Marine	Nucleation	1.5	16	50	1.4	20	130
	Aitken	1.5	39	170	1.6	42	650
	Accumulation	1.55	105	80	1.6	120	270
Continental	Nucleation	1.4	16	80	1.5	24	235
	Aitken	1.55	37	230	1.5	58	875
	Accumulation	1.5	125	65	1.6	140	1175
Regional	Nucleation	1.45	22	150	1.5	28	500
	Aitken	1.5	49	530	1.5	61	1650
	Accumulation	1.5	140	150	1.5	145	1200

Article 1 Table 2. Free tropospheric/residual layer nighttime size distribution lognormal parameters for marine, continental and regional air masses under summer and winter conditions calculated on the SMPS one-hour average SMPS size distributions from January 2006 to December 2007.

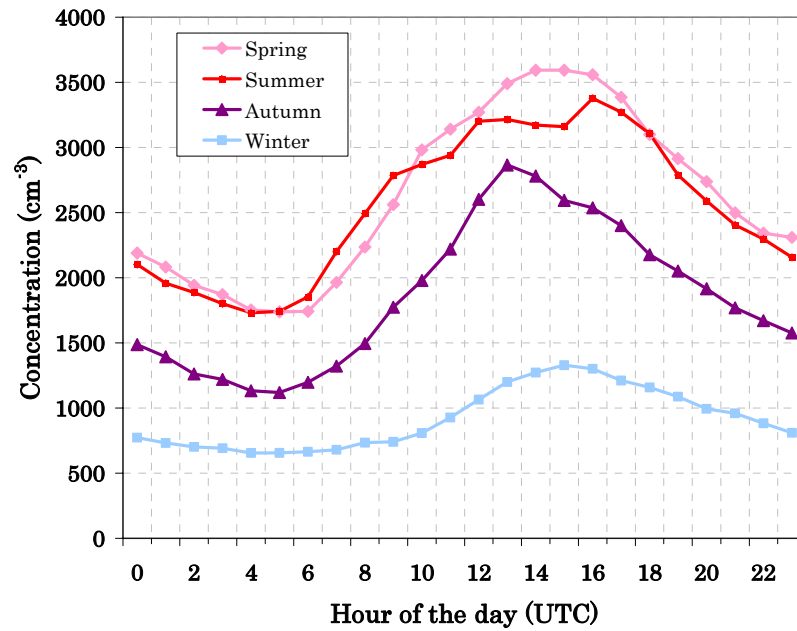


Article 1 Figure 1a. Monthly median total number particle concentrations ($D_p > 10$ nm), 25-75th percentile and minimum-maximum ranges over the 2002-2007 period.

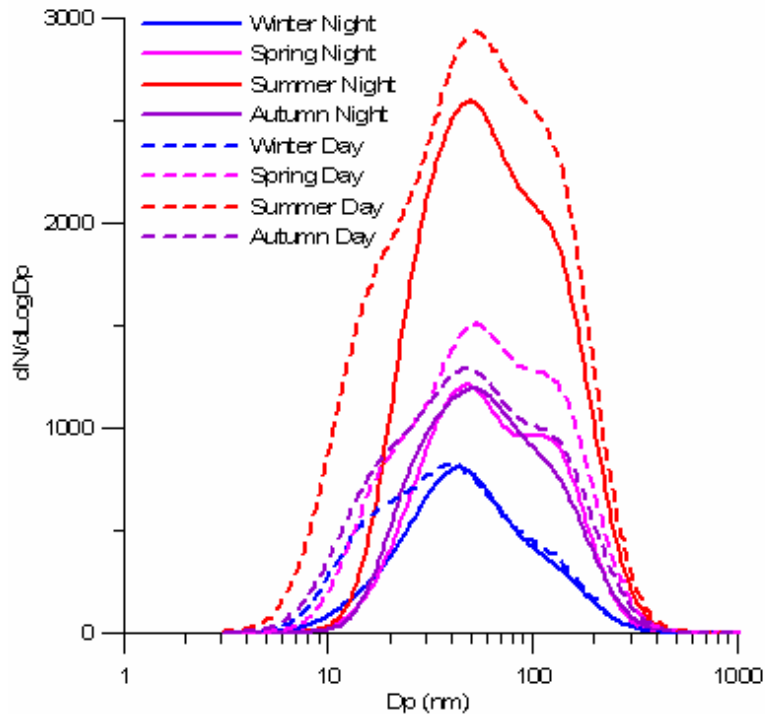


Article 1 Figure 1b. Nighttime and daytime monthly median total number particle concentrations ($D_p > 10$ nm) over the 2002-2007 period

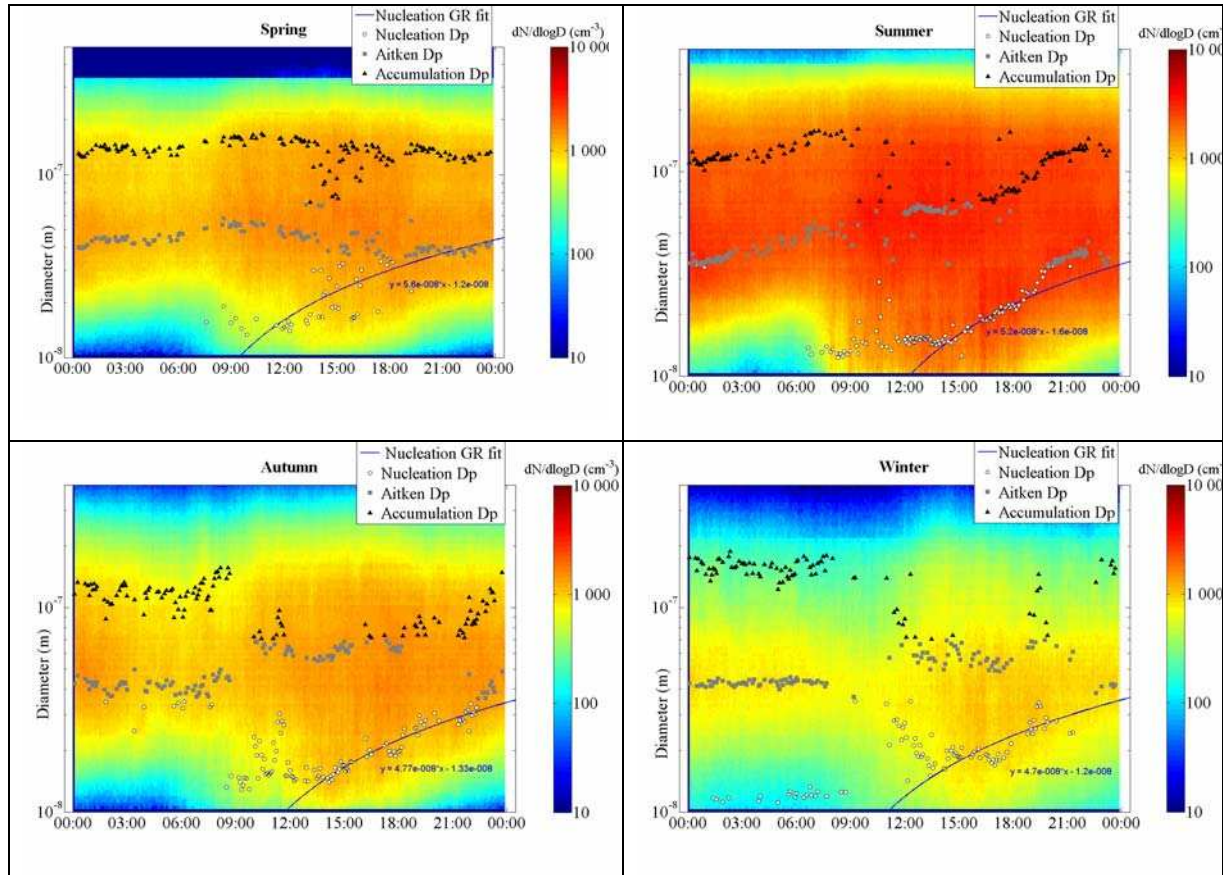
CPC median concentration



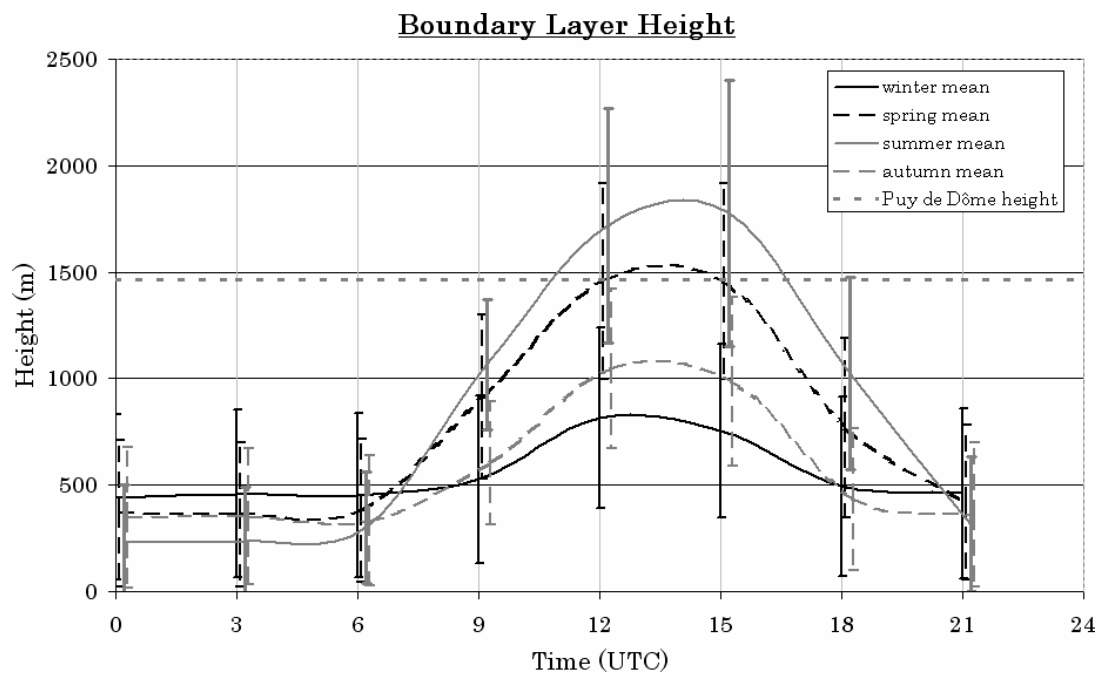
Article 1 Figure 2. Median diurnal variations (from 00:00 to 24:00 UTC) of total number concentrations obtained from CPC concentration calculated for each season over the 2002-2005 and 2007 period.



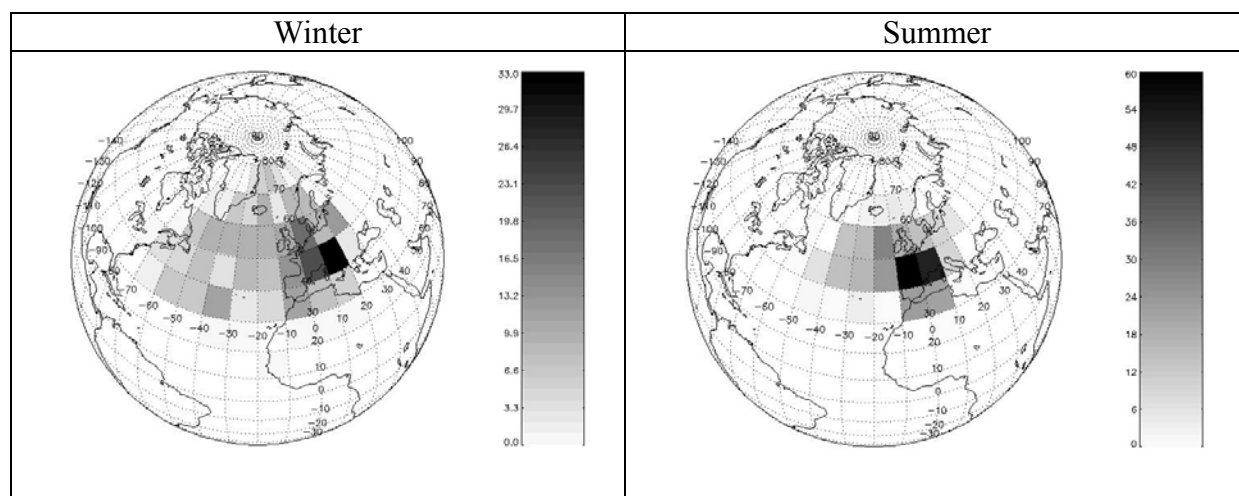
Article 1 Figure 3. Nighttime and daytime median size distribution for each season calculated over the January 2006-December 2007 period, nighttime = 00:00 to 06:00 UTC; daytime = from 06:00 to 19:00 UTC.



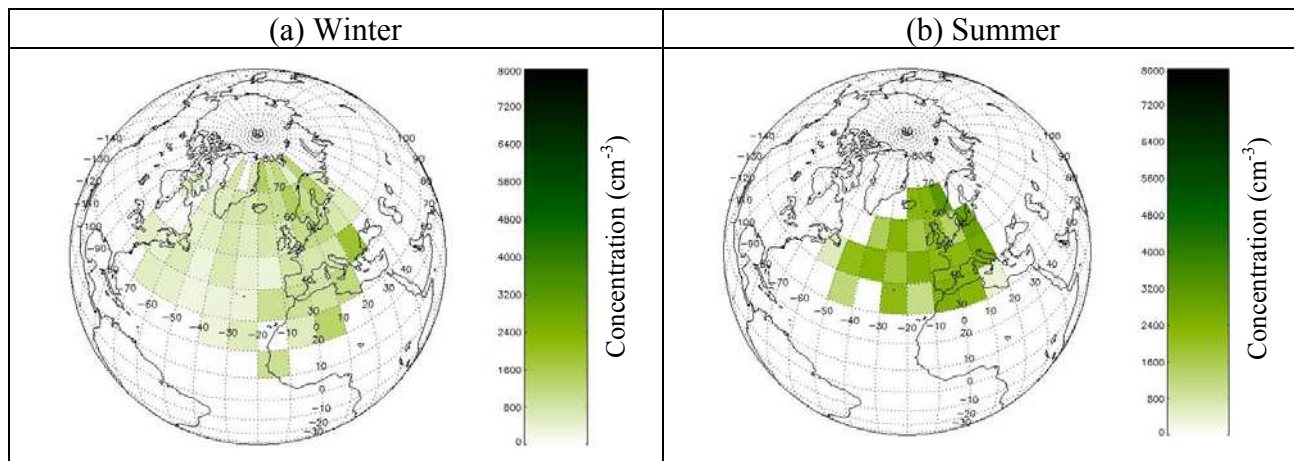
Article 1 Figure 4. Median diurnal variation of the aerosols number size distribution for each season calculated from SMPS measurements over the January 2006-december2007 period. The X axis corresponds to 00:00 UTC to 24:00 UTC, the Y axis corresponds to aerosol size (from 10 to 700 nm) and the colour bar represents the normalized concentration ($dN/d\log D$). The total concentration is shown as black line (right axis).



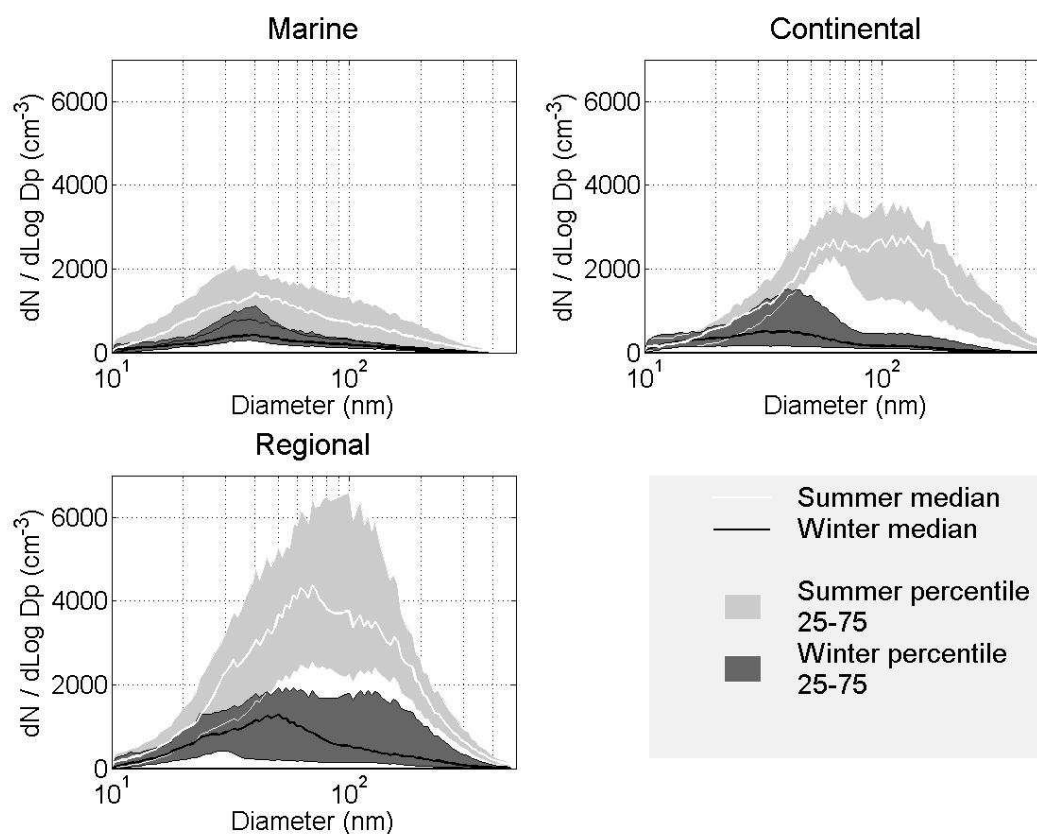
Article 1 Figure 5. Diurnal variation of the boundary layer height (computed with ECMWF for the year 2006) averaged for the four seasons, with the variability within each season indicated as standard deviation



Article 1 Figure 6. Frequency distribution of three-days back trajectories arriving at the puy de Dôme station, calculated using HYSPLIT for summer and winter over the 2003-2006 period on a day-to-day basis at 00:00 UTC.



Article 1 Figure 7. Puy de Dôme median particle number concentrations during winter and summer according air masse origin (defined by trajectory path) over the 2003-2006 period.



Article 1 Figure 8. Nighttime median size distribution and 25-75th percentile ranges for (a) marine, (b) continental, and (c) regional air masses during winter and summer. See text for the definition of marine, continental and regional air masses.

Ce premier article nous a permis de caractériser l'aérosol présent sur le site du puy Dôme, du point de vue des ses propriétés physiques. Nous avons mis en évidence le fait que les concentrations étaient très variables d'une saison à l'autre, avec un maximum en été, ce qui n'est habituellement pas observé sur des sites de couche limite. Une étude limitée aux conditions favorables à la présence du site en troposphère libre nous a permis de confirmer ces variations saisonnières marquées en haute atmosphère. Nos observations sont en accord avec les modélisations méso échelle qui montrent une augmentation de la masse de particules sur l'ensemble de la colonne d'air (Marmer et Langmann 2007). Nous expliquons les concentrations plus élevées l'hiver sur les sites de couche limite par une concentration des polluants dans la basse atmosphère d'épaisseur plus faible en cette saison.

Nous avons ensuite choisi de calculer des spectres représentatifs de chaque type de masse d'air (marine, continentale, régionale) mesurés en haute altitude. Ces spectres fournissent à la communauté scientifique des observations plus récentes que celles qui sont communément utilisées en modélisation (habituellement spectres de Jaenicke).

Lors des premières installations du SMPS au puy de Dôme, nous avons observé des événements de nucléation au puy de Dôme. Ce phénomène a dans le passé été détecté en haute atmosphère uniquement de manière sporadique (mesures aéroportées), ou de manière peu ciblée (comme dans le cadre de notre premier article ACP). L'installation de l'AIS sur le site a confirmé l'apparition de nanoparticules formées à partir de la phase gaz à haute altitude.

4.2. Nucléation au puy de Dôme : mise en évidence, article publié dans le Boreal Environment Research (Venzac et al. 2007)

Suite à un regroupement en Estonie où tous les groupes possédant des AIS / NAIS ont présenté les résultats obtenus avec leurs instruments, il a été décidé d'écrire une issue spéciale sur la mesure des ions atmosphériques dans la revue Boreal Environment Research (Vol 12 n°3 2007, <http://www.borenv.net/>). Nous reportons dans la partie suivante la publication qui est sortie lors de cette issue.

Ce papier fait état de la mesure des ions atmosphériques au sommet du puy de Dôme durant 3 mois (de mars à mai 2006). Durant ces 3 mois des événements de nucléation on été

Analyse des propriétés physiques de l'aérosol au puy de Dôme

observé, ils sont classés dans 4 grandes classes. Classe 1 : panache de petits ions sans croissance jusqu'à des tailles supérieures à 10nm. Classe 2 : apparition de gros ions ayant des tailles déjà supérieures à 10nm. Classe 3 : panache de petits ions suivis de formation de gros ions, avec un trou dans les ions intermédiaires (1,4-6 nm). Classe 4 : formation de ions / particules de manière continue de taille inférieure à 1 nm jusqu'à des tailles supérieures à 10 nm. Cette étude prend également en compte l'influence de certains paramètres météorologiques sur les différentes tailles des ions, dont notamment l'humidité relative.

Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France

Hervé Venzac¹, Karine Sellegri¹, Paolo Laj¹

¹ Laboratoire de Météorologie Physique, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France

Received 17 Oct. 2006, accepted 27 Feb. 2007 (Editor in charge of this article: Veli-Matti Kerminen)

Venzac, H., Sellegri, K. & Laj, P. 2007: Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France. *Boreal Env. Res.* 12: 345–359.

Abstract

Aerosol and ion number size distributions were measured at the top of the puy de Dôme (1 465 m above the sea level) for a three-month period. The goals were to investigate the vertical extent of nucleation in the atmosphere and the effect of clouds on nucleation. Nucleation and new-particle formation events were classified into four classes: 1) burst of cluster ions, 2) large ion formation starting from 10 nm, 3) burst of cluster ions followed by large ion formation with a gap of intermediate ions, and 4) burst of ions with continuous growth to the sizes >10 nm. All together these events were observed during nearly half of the analyzed days. Concentrations of cluster ions (<1.4 nm) varied typically between 100 and 1 000 cm⁻³. Intermediate ion (1.4–6 nm) concentrations were usually lower than 500 cm⁻³ but could exceed 3 000 ions cm⁻³ during nucleation events. Large concentrations of intermediate ions seem to be appropriate to detect the occurrence of most of nucleation events. In clouds, the aerosol condensation sink and cluster ions concentrations were lower, presumably because of scavenging by cloud droplets, but the intermediate ion concentrations remained unchanged. We observed that large ion formation starting at 10 nm (class 2 events) and continuous growth of ions (class 4 events) occurred preferably under clear-sky conditions, and that all except class 2 events could be observed under cloudy conditions.

1. Introduction

Atmospheric aerosols play an important role in the radiative balance of the Earth. The first effect of the particles on the climate is through the absorption and scattering of the solar radiation. The second effect arises from the fact that these particles act as cloud condensation nuclei (Hobbs 1993). Consequently, it is urgently needed to be able to predict the aerosol size distribution in time and space, and hence to understand the formation mechanisms under various environments. Primary marine and dust aerosol sources have been extensively studied and characterized regarding their relationship with the environmental factors such as wind speed (Andreas 2002, Marticorena and Bergametti 1995). On the other hand, the sources of sub-micron secondary aerosol particles in various environments are much less understood, even though they account for a high fraction of particle number concentrations.

Ultrafine aerosols formation, i.e. nucleation events, have been observed in many environments, such as the boreal atmosphere (Mäkelä *et al.* 1997, Kulmala *et al.* 1998), Antarctic environment (Ito 1993), free troposphere and near clouds (Clarke 1992, Perry and Hobbs 1994, Keil and Wendisch 2001), as well as coastal environments around Europe (O'Dowd *et al.* 1999). A review of nucleation events observations was published by Kulmala *et al.* (2004a). Most of the nucleation events mentioned in the literature have been detected by observing the number size distribution of aerosol particles with the SMPS or DMPS technique. However, these techniques have not, up to now, been able to detect aerosol particles in natural environments down to sizes below 3 nm. The use of the Air Ion Spectrometer (AIS) (0.4-44 nm ion size distribution) brings new information on new particle formation processes. Firstly, the instrument gives us access to sizes that are intermediate stages between the gas and particulate phases. Second, it provides measurements of the charged fraction of the clusters and particles, and hence gives indications on the role of ions in the nucleation process. This paper deals with first measurements made at a high-altitude site during a three-month period using the AIS device. We propose to describe and classify nucleation events observed during the spring period at the site of the puy de Dôme, central France. The puy de Dôme station is located at 1 465 m above the sea level and lies in a region where both the upper part of the boundary layer (BL) and the free troposphere (FT) can be sampled. It is likely that the interface between the BL and FT is of interest, since there clean air from the FT mixes with polluted air from the BL. The advantage of such a site is mainly the possibility to document the vertical extend of nucleation in the atmosphere and better

characterize the role of vertical mixing in the nucleation process. Additional information can be provided on the occurrence of nucleation in the presence of clouds. A particular interest will be given here to precursors in the new particle formation events by studying the total concentrations of cluster ions (0.4-1.4 nm diameter) and their relation with the presence of clouds.

2. Materials

2.1. Measurement site

The puy de Dôme research station is located at 1 465 m above the sea level in central France (45°46'N, 2°57'E). The station is surrounded mainly by a protected area where fields and forests are predominant, the city of Clermont-Ferrand (300 000 inhabitants) being located 16 km east of the station. Meteorological parameters, including the wind speed and direction, temperature, pressure, relative humidity and radiation (global, UV and diffuse), atmospheric trace gases (O_3 , NO_x , SO_2 , CO_2) and particulate black carbon (BC) are monitored continuously throughout the year. A small military base is located north of the station, where fuel is used to generate electricity under stormy winter conditions. Winter temperatures vary typically from -10 to +10 °C. Westerly and northerly winds are dominant. During the November-April period, the road access to the station is restricted to experimental work preventing from local contamination. Despite its relatively low elevation, long-term records of gases and meteorological parameters indicate that, in winter, the site is mainly located in the free troposphere. This has been confirmed by comparing of the aerosol load and composition between our site and other sites located at higher elevation in the Alps (Jungfraujoch, Sonnblick, Zugspitze) (Sellegrì *et al.* 2003).

The data discussed in this paper are based on samplings achieved during three months from March to May 2006. During this period, a complete set of aerosol instrumentations (twin-SMPS, filters, low-pressure impactors and AIS) were deployed at the site.

2.2. Instrumentation

Because the puy de Dôme station is more than 50% of the time in-cloud, the aerosol sampling is performed through a whole air inlet (WAI) which ensures efficient sampling of

both cloud droplets and interstitial aerosol in the presence of clouds. The WAI samples air at 12 m above the ground through a heated inlet that avoids ice formation. Wind velocity around the inlet head is lowered by a wind-shield to ensure efficient sampling even at elevated wind speeds. Air is sucked into a 12-cm-diameter PVC tube at a flow rate of $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, subsequently sub-sampled inside the PVC tube with a 5 cm-diameter stainless-steel tube ensuring iso-kinetic sub-sampling. The stainless-steel section of the inlet is equipped with a heated section to evaporate cloud droplets and to maintain the relative humidity of sampled air at $\sim 50\%$. Interstitial aerosols and evaporated cloud residues are sampled simultaneously at a constant relative humidity and can be compared in size regardless of the environmental conditions. Temperature never exceeded 25°C to limit aerosol volatilization. A Twin-SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), consisting of nano-SMPS and SMPS, measured the particle number size distribution (3-500 nm) at the top of the puy de Dôme station through the WAI continuously since May 2005. The twin-SMPS data will be used in this work to evaluate the charged-to-neutral ratio of particles detected during nucleation events. The nano-SMPS flow rate is 1.5 L min^{-1} and for the SMPS it is 1 L min^{-1} . Condensation particle counter used are a TSI 3025 and TSI 3010. Differential mobility analyser (DMA) columns are the small TSI-3085 and the long TSI-3081 for the nano-SMPS and SMPS, respectively. The scanning time for the twin-SMPS is three minutes.

The mobility distributions of atmospheric positive and negative ions are measured with the AIS (Air Ion Spectrometer, AIREL Ltd, Estonia.), providing the ion size distribution in the diameter range 0.4-44 nm (mobility range: $3.162\text{-}0.0013 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The AIS sampling principle is based on the simultaneous selection of 21 different sizes of atmospheric ions of each polarity (negative and positive) along two differential mobility analysers and their subsequent simultaneous detection using electrometers in parallel. The conversion from mobility to diameter is calculated according to the Tammet's inversion (Tammet 1995). The sample flow rate of the AIS is 60 L min^{-1} and the integration time is five minutes. The AIS sampling is performed through a different inlet, directly through the station front facade, in order to avoid the re-combination of ions in the sampling line. The size-cut of large ions sampled through the AIS inlet is $10 \mu\text{m}$ for a wind speed of 2 m s^{-1} and $2 \mu\text{m}$ for a wind speed of 5 m s^{-1} wind speed. As a result, few droplets should enter the inlet, except at wind speeds smaller than 5 m s^{-1} which is rare at the station. The sampling with the AIS was performed between 25 February and 31 May 2006.

3. Results

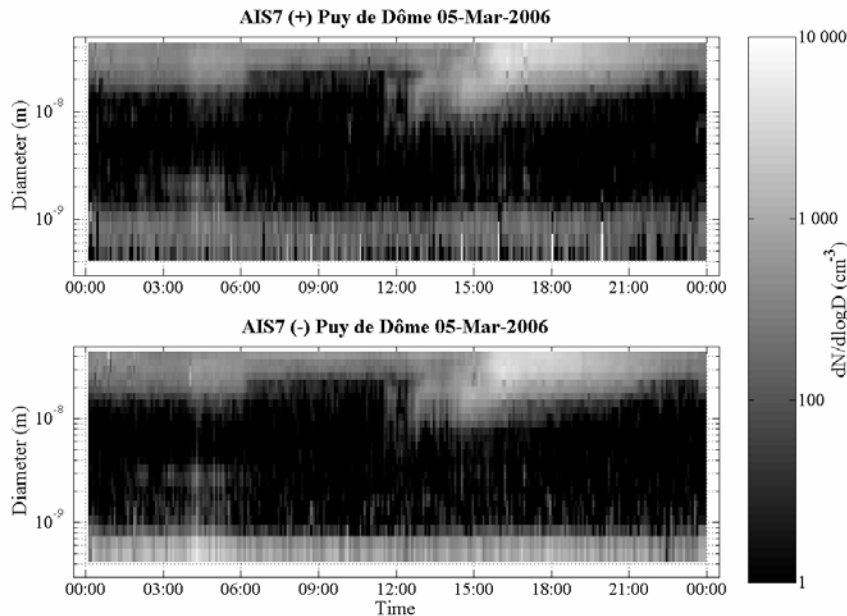
3.1. Classification of nucleation events with AIS data

The size distributions of ions at the puy de Dôme station were similar to those observed in other environments: high concentrations of small clusters of both positive and negative charges were observed nearly continuously (Horrak *et al.* 2003, Hirsikko *et al.* 2005). Peak concentrations of positive clusters were observed for diameters in the range 0.6-1.2 nm while negative clusters were smaller with highest concentrations found for sizes between 0.4 and 1 nm.

Cluster ions were sometimes observed to grow into larger sizes (>1.4 nm) on time scales of a few hours. This rapid growth will be referred to as a “burst” of ions. The growth of cluster ions into larger sizes was often followed by a nucleation event, but not always. During the three months of sampling (97 days), nucleation event and/or ion bursts occurred on 42 days. Consequently, nearly half of the sampling days are available for investigating the link between the burst of small ion clusters and the formation of new particles. Classification of nucleation events can be found in the literature for the boreal atmosphere (Dal Maso *et al.* 2005; Hirsikko *et al.* 2007) and the marine atmosphere (O'Dowd *et al.*, 2002). Because each environment has different features regarding nucleation events, we chose to classify the 42 nucleation days observed at the puy de Dôme station into the four classes explained below.

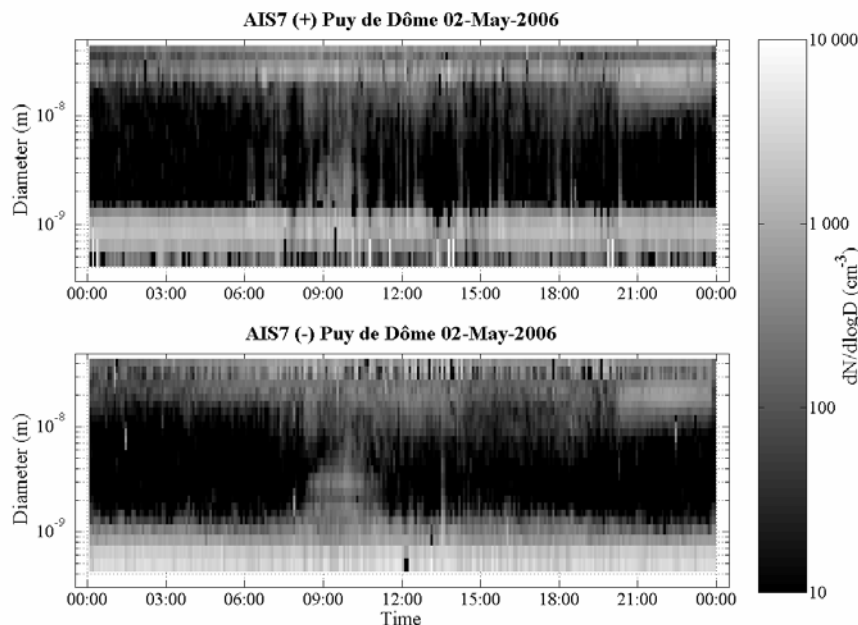
Class 1 (6 days): a burst of ions was detected but it was not followed by a significant particle formation event (Fig. 1). The reasons for this kind of observation could be multiple. One possible explanation for this phenomenon could be that the low volatility compounds responsible for the growth of the cluster ions stopped being produced, because of changes in photochemical conditions at the site. We do not have information on the mixing ratios of organic compounds at the puy de Dôme station to investigate this possibility. Another explanation could be that the air mass sampled at the puy de Dôme was horizontally inhomogeneous. The first stages of the burst of small ions are usually observed during the morning starting from 09:00. At this time, the puy de Dôme is still in the free troposphere but we can not exclude inputs from the boundary layer, which is one more explanation for these bursts of ions to occur. The last explanation is that the nucleated particles were scavenged by

larger pre-existing particles before they grew into sizes of a few nanometers. The role of the condensational sink will be shortly investigated in later sections.



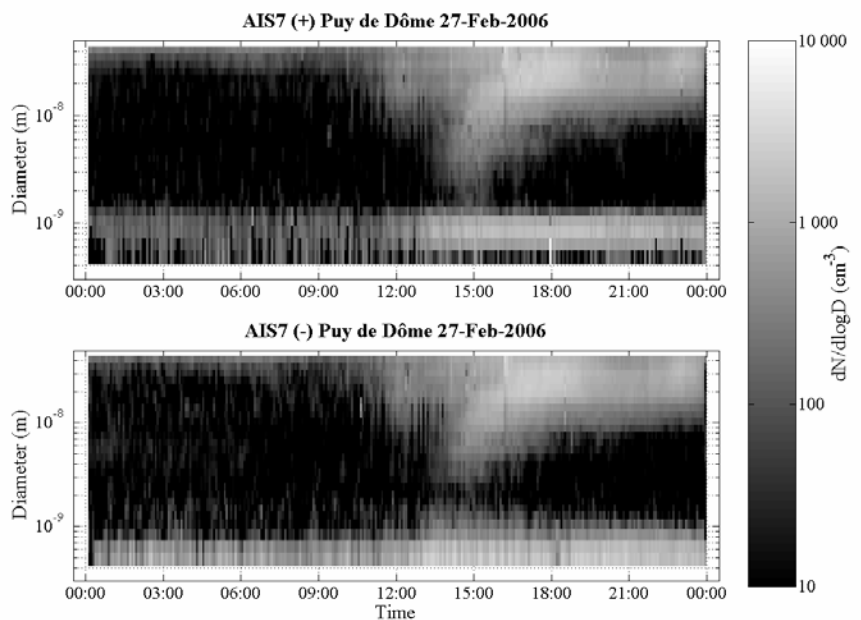
Article 2 Fig. 1.
Example of class 1 event: burst of ions without particle formation. The growth of ions stops at approximately 4 nm. A high concentration of small ions < 2 nm (small positive ions are larger than the negative) can be seen.

Class 2 (12 days): formation of large ions starting at 10 nm diameter. In cases belonging to this class, large ions of 10 nm grew into larger sizes during the day, but no ions below 10 nm were detected prior to the formation of 10 nm particles (Fig. 2). Once again, this could be due to an inhomogeneous air mass transported to the puy de Dôme station. In this class, however, the newly-formed particles were observed at around mid-day, thus they were more likely the results of a transport from the boundary layer where nucleation had occurred earlier during the day.

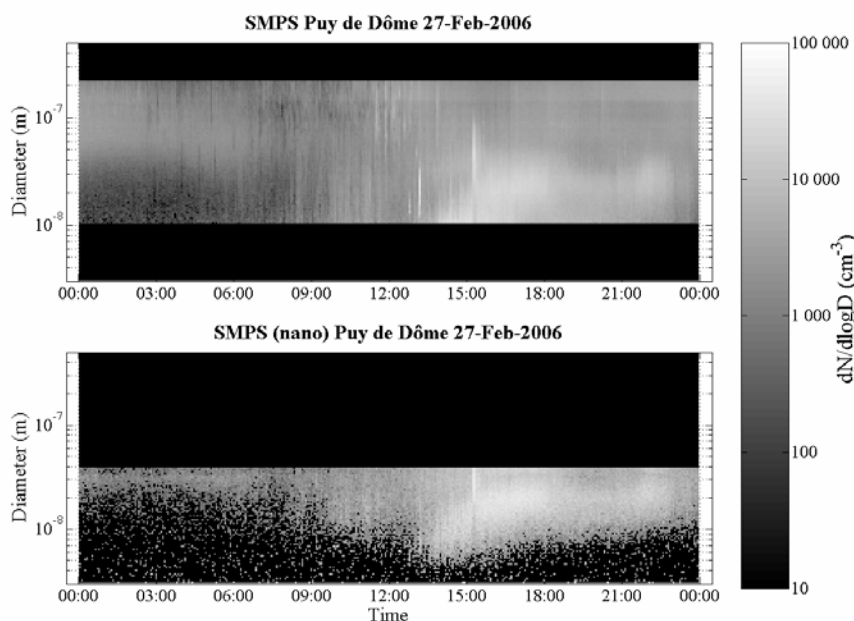


Article 2 Fig. 2.
Example of the class 2 event: nucleation without an ion burst. No ions between 1 and 10 nm were detected.

Class 3 (13 days): burst of ions followed by the formation of large ions without intermediate ions. In cases belonging to this class, a burst of ions up to 3 nm occurred, followed later by a nucleation event of large ions of 4 to 8 nm. However, intermediate sizes between cluster ions and large ions were not observed (Fig. 3). The explanation for this “gap” of ions during the growth of ion clusters is not clear. In order to study the possibility of ion recombination in this size range specifically, the measurements of total number concentration of particles using the twin-SMPS were compared with the AIS data (Fig. 4). Neither the twin-SMPS nor AIS detected particles below 5 nm, thus excluding a recombination artefact in the AIS. Here again, nucleation may have taken place in several places but not homogeneously, or this class can be a combination of classes 1 and 2, i.e. a burst of ions produced in the free troposphere followed by newly-formed particles brought from the boundary layer.

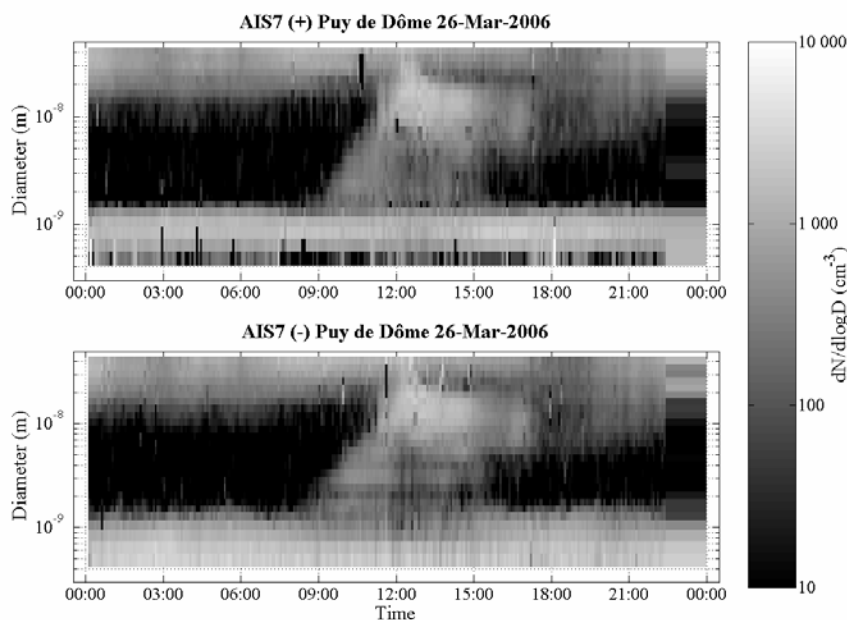


Article 2 Fig. 3.
Example of the class 3 event:
concentration of small ions increased at 13:00. The growth of ions is quite visible although there were no intermediate ions around 2-3 nm.

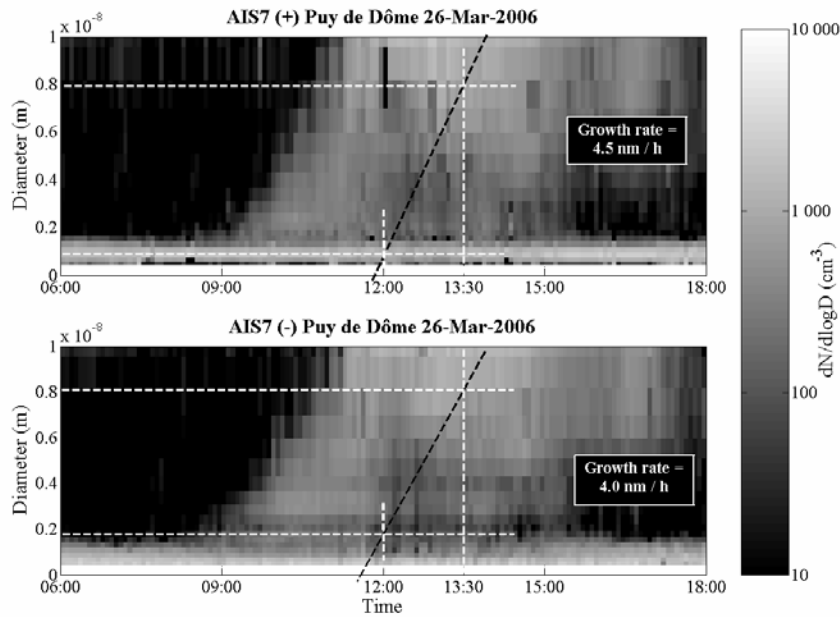


Article 2 Fig. 4. The same day as Fig. 3 but measured with the twin-SMPS. No particles were detected below 4 nm. For this nucleation event there was a significant lack of ions/particles between 1 and 4-5 nm.

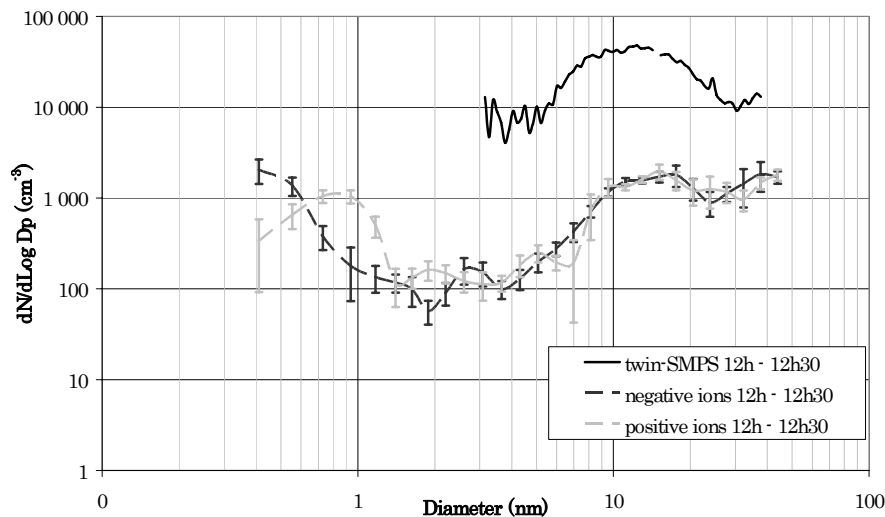
Class 4 (11 days): continuous growth of cluster ions into large ions. In this class ions were observed to grow from 0.4 nm to at least 10-20 nm in a continuous manner (Fig. 5). In this class, we can calculate a growth rate of ions from clusters to large ions. The growth rate was estimated with the three-dimensional contour plots in a linear Y scale (Fig. 6). The growth rate of cluster ions to large ions varied between 2 and 13 nm h⁻¹. These growth rates are similar to those observed at Hyytiälä, Finland (Kulmala *et al.* 2004b). During the class 4 events, it is possible to investigate nucleation both with the AIS and twin-SMPS devices. Fig. 7 shows an average size distribution of charged and total particles from 12:00 to 12:30 on a typical day of class 4 (26 March 2006). The formation was always detected with both devices at the same size. The approximate ratio of ions to total particles was 0.01 for the smallest particles (3 nm) and 0.1 for 30 nm particles. This is in agreement with the approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range calculated by Wiedensohler (1988). A more precise calculation of the charging state of particles during nucleation will be performed in a future work. On this three-month measurement period, we did not find any difference in frequency between positive and negative ion formation events.



Article 2 Fig. 5.
Example of the class 4 event: continuous growth of ions with particles formation.



Article 2 Fig. 6.
Example of the
growth rate
determination for a
class 4 event.



Article 2 Fig. 7.
Comparison between
negative and positive
ion size distributions
(average over half an
hour with standard
deviation) for a class 4
nucleation event. The
total particle number
concentration
measured with the
twin-SMPS is also
shown for a
comparison.

3.2. AIS data reduction

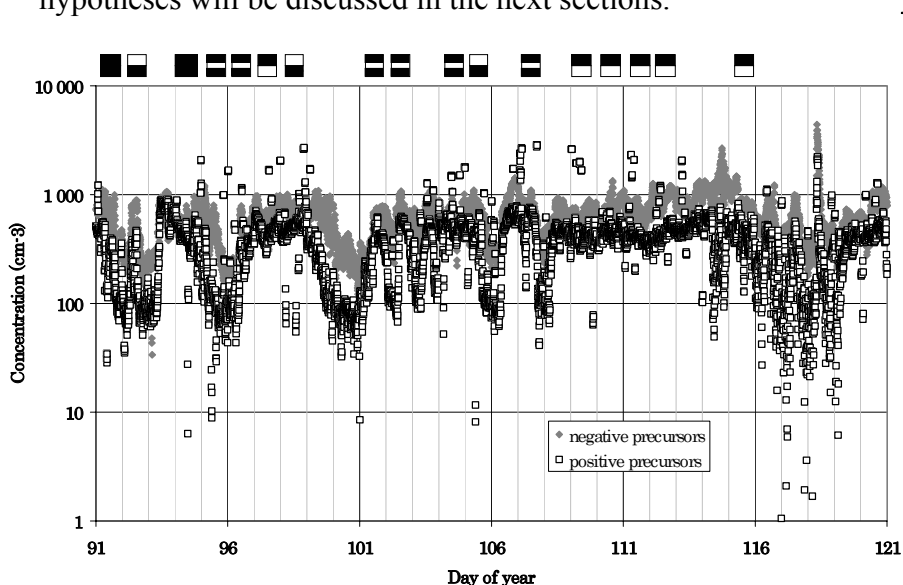
The classification of nucleation events presented above is based on the visualization of three-dimensional contour plots as shown on Fig. 1–3 and 5. This classification is quite subjective, hence we investigated whether the time series of a class of ions would be representative of new particle formation. For this purpose, we classified the 28 ion channels of the AIS into three main classes:

- ions clusters: all ions in the diameter range 0.4-1.4 nm
- intermediate ions: 1.4-6 nm

- large ions: 6-44 nm

Over the whole measurement period, correlation plots were made in order to check that the different classes were independent of each other. We found correlation coefficients (R^2) of 0.026 between cluster ions and intermediate ions, of 0.006 between cluster ions and large ions, and of 0.113 between intermediate ions and large ions. Hence we can conclude that the time evolutions of these three classes were not linked with each other and that they represented separate processes.

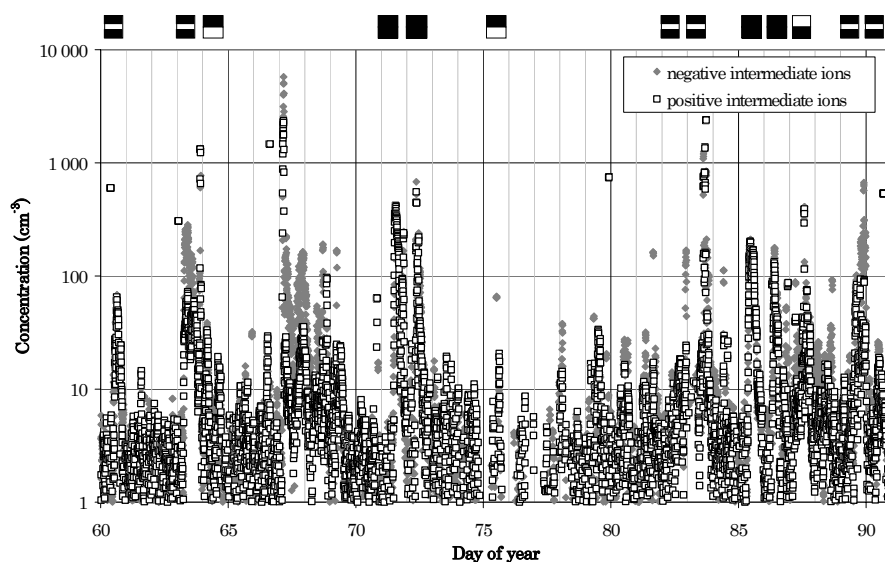
The concentrations of cluster ions are varied typically between 100 and 1 000 cm^{-3} , with medians of 555 cm^{-3} for negative ions and 288 cm^{-3} for positive ions (Fig. 8). This range of concentrations is similar to those in a boreal forest station (Hirsikko *et al.* 2005) and in an Estonian continental station (Horrak *et al.* 2003). However, we found that positive clusters were twice less numerous than negative clusters, contrarily to the other two stations. Positive clusters were less numerous than negative clusters mainly during the periods of low cluster concentrations (Fig. 8). The sources of cluster ions are site dependent according to the Rn emission rate from soils and the intensity of galactic cosmic rays (GCR). Rn concentrations at the puy de Dôme station are varying between 5 and 30 Bq m^{-3} (corresponding to 1 to 5 ion pairs $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), being in the same range as observed in Hyytiälä (Laakso *et al.* 2004). The altitude of the puy de Dôme station should imply more ions produced by the GCR, but it is also possible that the presence of clouds at the site influences cluster ions concentrations, or that the condensational sink (CS) is higher at puy de Dôme than in Hyytiälä. These hypotheses will be discussed in the next sections.



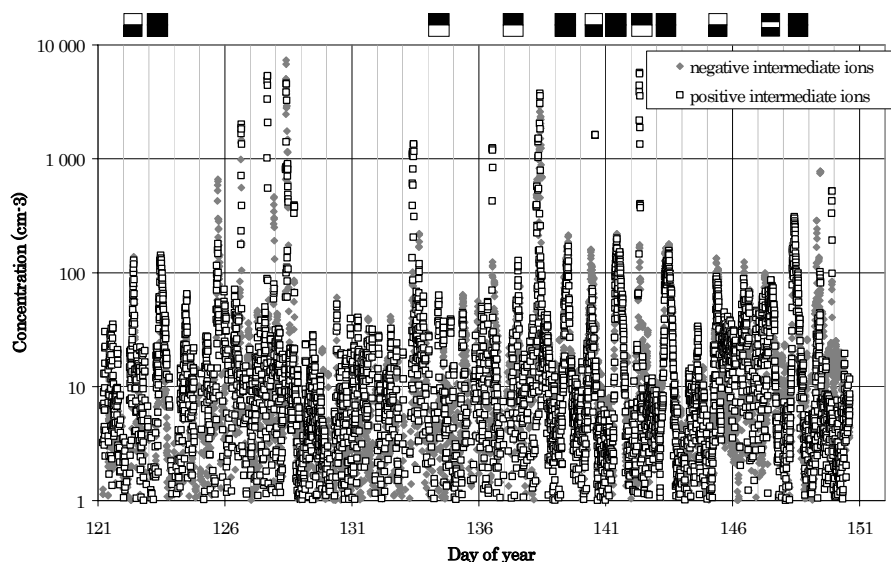
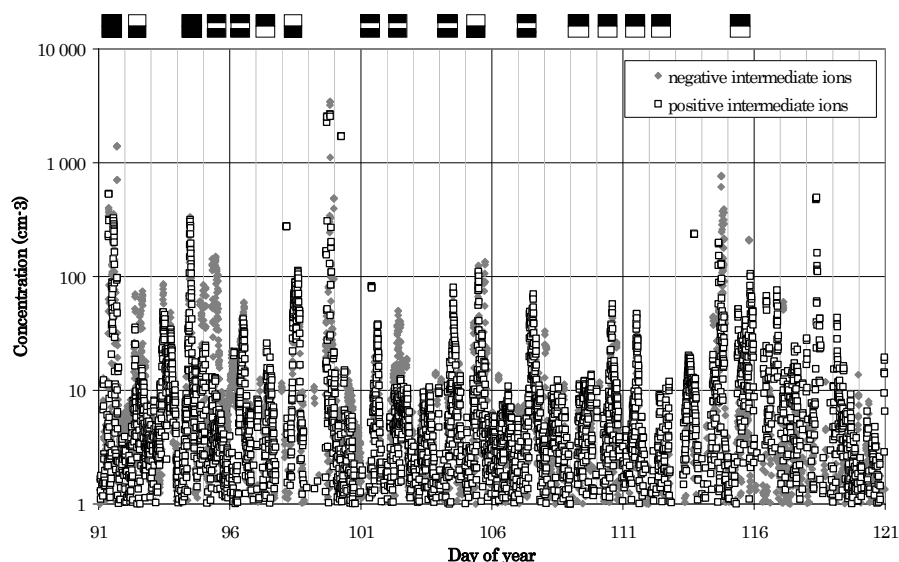
Article 2 Fig. 8.
Concentrations of positive and negative ions between 0.4 and 1.4 nm for April 2006. Indicated at the top are the days when different classes of nucleation were detected (and the kind of particle formation).

The concentrations of intermediate ions were lower than 25 cm^{-3} most of the time, but increase dramatically with bursts up to 300 cm^{-3} (Fig. 9 a-c). These values are slightly lower than those observed in bursts in a boreal atmosphere where the intermediate ion concentrations sometimes exceeded $2\,000 \text{ cm}^{-3}$ (Hirsikko *et al.* 2005). Nucleation events of all types are illustrated in Fig. 9 in order to investigate if intermediate ion concentrations are a good indicator for the new-particle formation. We found that all class 4 events could be characterized by the intermediate ion concentrations larger than 150 cm^{-3} . This holds also for the class 1 nucleation events in 5/6 of the cases. However, class 3 nucleation events had high intermediate ion concentrations in roughly half of the cases (7 times out of 13) and class 2 events in two cases only. Moreover, on seven occasions high concentrations of intermediate ions could be observed without a nucleation event. However, these cases seemed to originate from a local or instrumental artifact (possibly the presence of rain or snow on the site), showing unrealistic values of high concentrations over the whole size spectrum (Fig. 10). Hence high concentrations of intermediate ions can be an indicator of a class 1 or 4 nucleation event. When the new-particle formation took place, concentrations of positive and negative intermediate ions increased at the same time, with a ratio close to one.

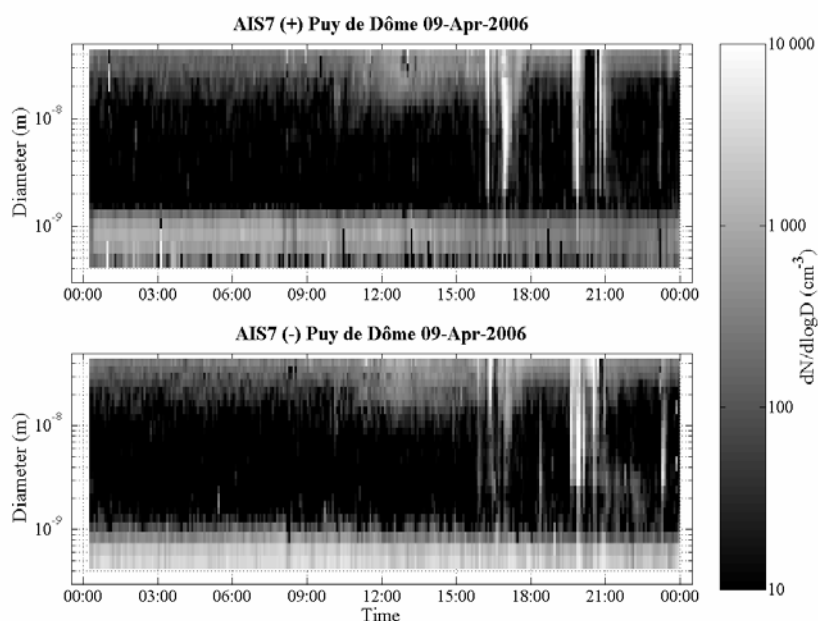
The third part of our classification, i.e. large ions, showed concentrations for this size ranging from 100 cm^{-3} up to $1\,200 \text{ ions cm}^{-3}$ (Fig. 11).



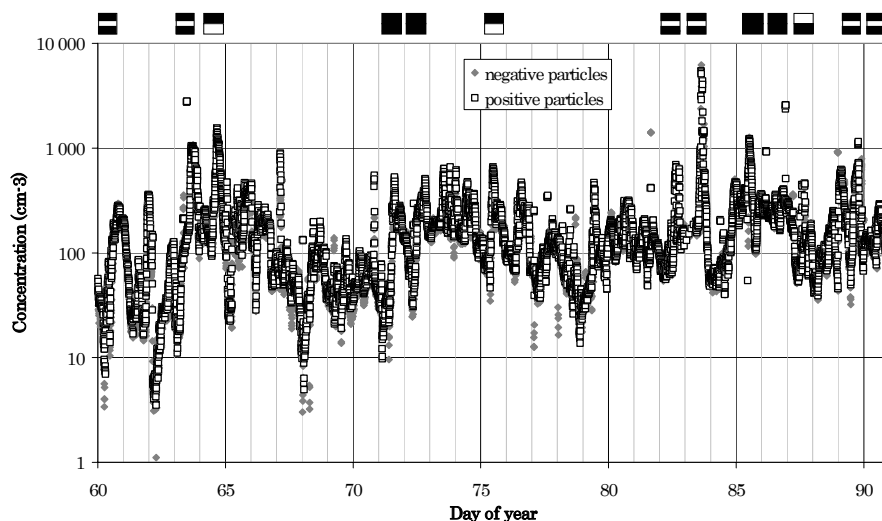
Analyse des propriétés physiques de l'aérosol au puy de Dôme



Article 2 Fig. 9.
Variability of
intermediate ion
concentrations for (a)
March, (b) April and
(c) May. Depicted at
the top of the pictures
are the days when
nucleation was
detected (and the kind
of particle formation).



Article 2 Fig. 10.
Contaminated data
due to local pollution.

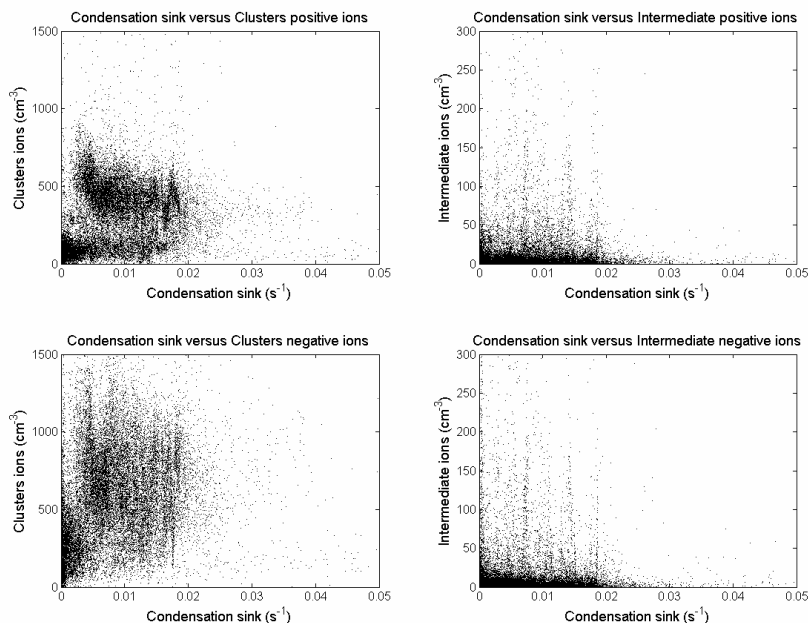


Article 2 Fig. 11.
Variability of large ion
(6-44 nm)
concentrations
measured by the AIS
during March 2006.

3.3. Influence of the condensational sink

The condensation sink (CS) due to pre-existing particles was calculated using the full distribution of the Aitken and accumulation modes inferred from the SMPS distribution. Calculation of the condensational sink was performed according to Kulmala et al. (2001). Although we do not know what the condensing species are for the first steps of the cluster growth, H_2SO_4 has been used in the calculation in order to be able to compare the values of condensational sink measured at puy de Dôme with those obtained in other environments. We would like to emphasize here that the calculation of CS does not take into account the cloud droplets distribution. In the presence of clouds, the calculated CS includes cloud interstitial particles and cloud droplet residuals. By doing so, we can separate the role of the clouds from the role of pre-existing particles in scavenging processes.

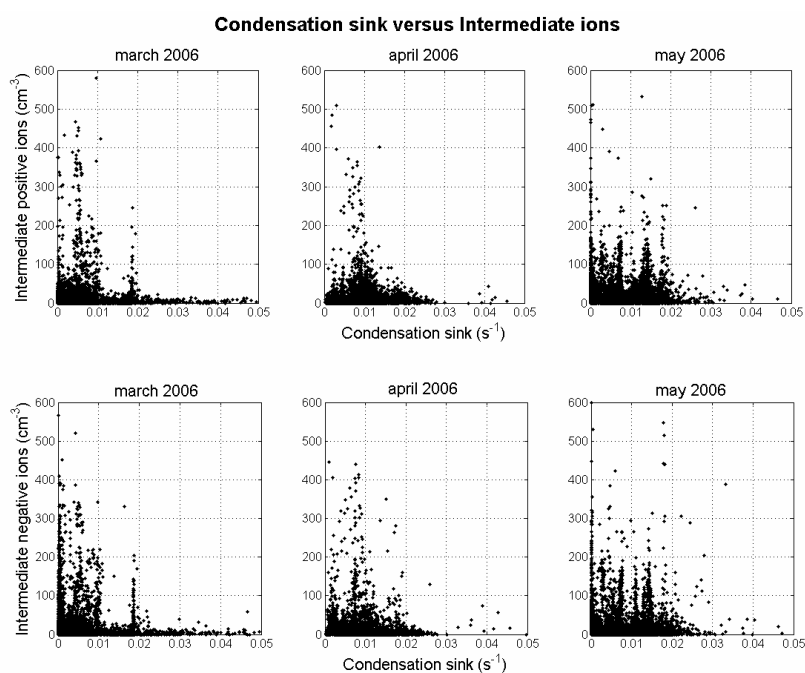
The values of the CS obtained ranged between 0.00053 and 0.013 s^{-1} with a median of 0.0058 s^{-1} . Cluster ions should be scavenged more efficiently by larger pre-existing particles when the value of CS is higher. The relation between the cluster ion concentration and the value of CS was, however, not very clear (Fig. 12). One can observe in Fig. 12 two groups of cluster concentrations, one being of the order of 100 cm^{-3} and the other of the order of 500 cm^{-3} . It seems that the group of the lower concentrations corresponds to low CS (smaller than 0.005 s^{-1}) while the highest cluster concentrations are found for high CS. Here we can suppose that both cluster ions and pre-existing particles were scavenged at the same time in a similar process that could imply the presence of a cloud.



Article 2 Fig. 12.
Relationship
between the
condensational sink
and cluster and
intermediate ions
for the three-month

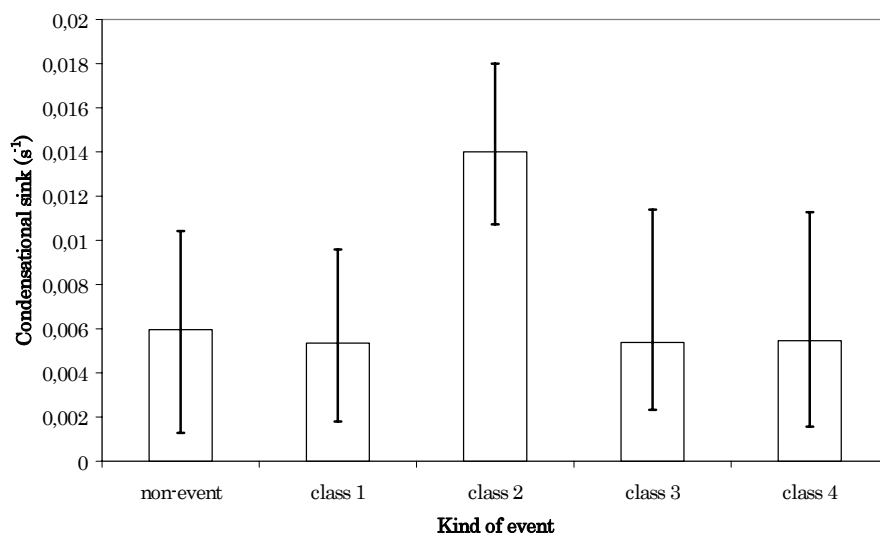
period.

During March and April, we found that intermediate ions did not show high concentrations ($>150 \text{ cm}^{-3}$ indicative of nucleation events) for values of the condensational sink. However, they could reach concentrations $>150 \text{ cm}^{-3}$ for CS as high as 0.017 s^{-1} during May (Fig. 13). This observation might indicate that low-volatility gases responsible for the growth of ions from clusters to intermediate ions were condensing preferably onto pre-existing particles during March and April, whereas during May these gases may have been abundant enough to both condense on pre-existing particles and to participate into the growth of cluster ions to intermediate ions.



Article 2 Fig. 13.
Relationship
between the
condensational sink
and intermediate
ions separately for
March, April and
May.

The influence of the CS on the occurrence of a specific class (1, 2, 3 or 4) of nucleation events can be further studied by calculating the mean CS value for each class. By doing so, we obtain an equivalent CS value for non-event classes and for each event class, except for class 2 which shows a higher CS than all other classes (Fig. 14).



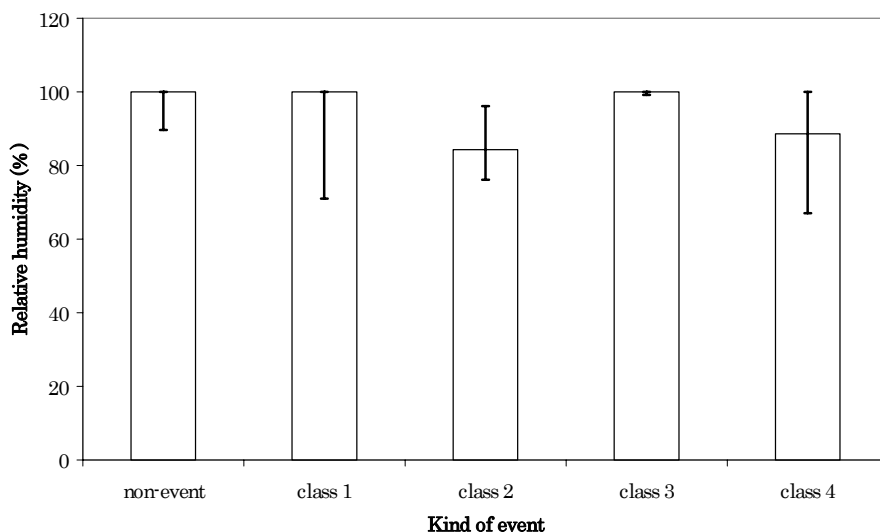
Article 2 Fig. 14.
Median of the
condensational sink for
the different event
classes

These observations would lead to the conclusion that cloud droplets, being frequently present at the site, are much better scavengers than aerosol particles. However, these are indirect observations of the effect of clouds on nucleation. Cloud droplet size distributions were not measured during the March to April 2006 period. However, it is possible to have direct information on the effect of clouds by studying relationships between various quantities and the relative humidity.

3.4. Effects of the presence of a cloud

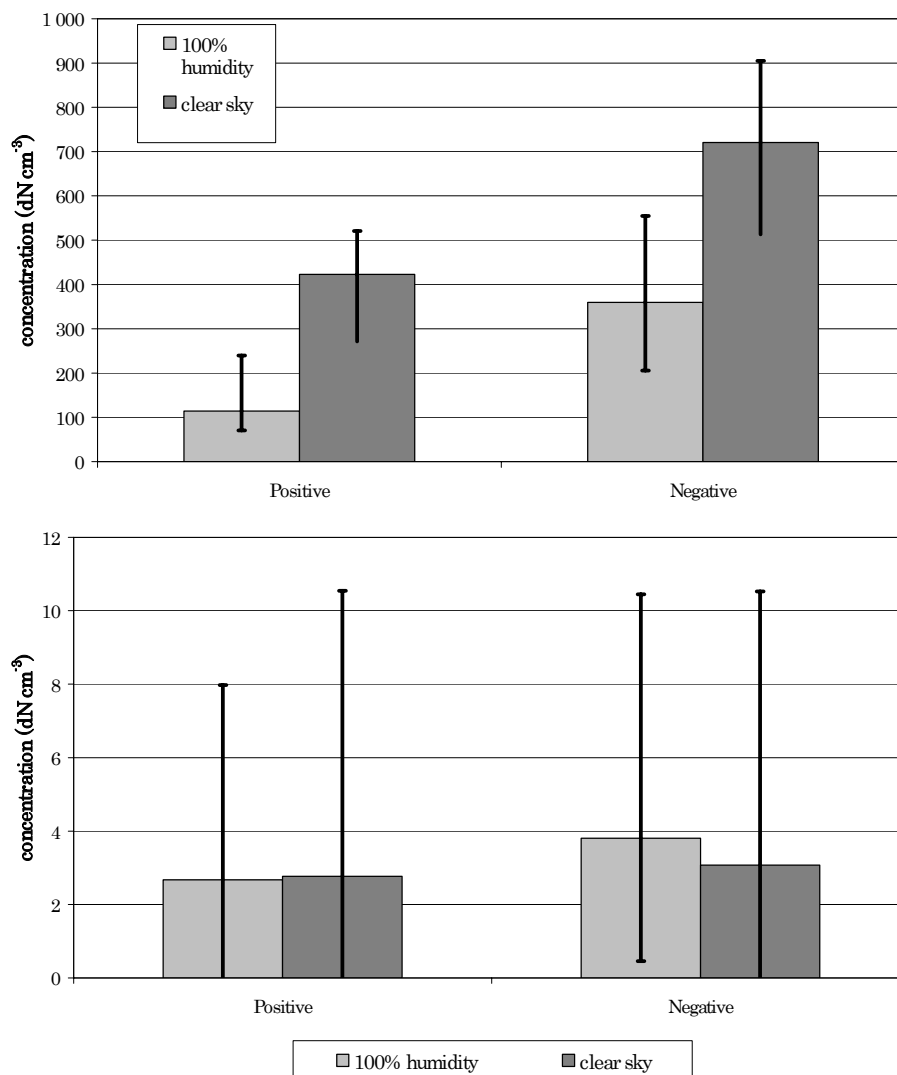
Clouds can play an important role in nucleation events as has been shown in different studies (Perry and Hobbs 1994, Keil and Wendisch 2001). Since the top of the puy de Dome is half of the time in clouds or near clouds, we have a unique possibility to study the relationship between clouds and nucleation events over a long time period. Cloud droplets can have several effects on atmospheric ion concentrations. The main effect is the scavenging of ions, aerosols and gases by the large surface offered by the cloud droplet population. This could be observed directly as the lower median value of condensation sink at a relative humidity of 100% ($0.0027 s^{-1}$, in cloud) compared with a relative humidity $<100\%$ ($0.0075 s^{-1}$, clear sky).

First, we found that the median relative humidity was lowest for class 2 and 4 events compared with all other class events and non-events (Fig. 15). For classes other 2, a relative humidity of 100 % was frequently reached (more than 25 % of the time), which indicates that nucleation in classes 1 and 3 and occasionally in class 4 can occur in clouds.



Article 2 Fig. 15.
Median of the relative humidity for the different event classes.

We also found that the median concentration of clusters ions was highest for the class 2 and 4 events, the ones that had the lowest relative humidity. This observation would indicate that cluster ions were efficiently scavenged by cloud droplets. This is confirmed by the calculation of the median cluster and intermediate ions concentrations for cloudy conditions (relative humidity = 100%) and clear sky conditions (relative humidity <100%). We can observe in Fig. 16a that cluster ions concentrations were significantly lower in cloud compared to clear sky conditions, especially for positive ions. In fact, we found that cluster ion concentrations had a maximum during the day (11:00-17:00) and minimum during the night. This is contrary to the observations made by Hörrak *et al.* (2003) in a continental station in Estonia. This would indicate that, at the puy de Dôme, the sink by cloud scavenging, maximum at night, is a prevailing parameter controlling the cluster ion concentration and most efficient on positive ions. This result confirms the observations and calculations made by Lihavainen *et al.* (2007) in northern Finland: they found that the main sink for cluster ions was the cloud droplet population during cloudy periods. The mean cluster ion concentrations they found in-cloud was $135 \pm 71 \text{ cm}^{-3}$ for positive ions and $175 \pm 91 \text{ cm}^{-3}$ for negative ions, which can be compared with concentrations of $973 \pm 346 \text{ cm}^{-3}$ for positive ions and $1182 \pm 360 \text{ cm}^{-3}$ for negative ions during clear sky conditions.



Article 2 Fig. 16.
Median number concentrations during cloudy conditions (relative humidity =100%) and clear-sky conditions (relative humidity <100%) at the puy de Dome station for a) cluster ions (<1.4 nm) and b) intermediate ions (1.4-6 nm).

The last important point is that although cluster ions concentrations were lower in cloud, intermediate ions concentrations did not significantly differ between in-cloud and clear-sky conditions (Fig. 16 b). This confirms the fact that nucleation can occur in cloud and in clear skies whatever the cluster ion concentration.

4. Conclusions

The number size distributions of aerosol particles and ions have been measured at the top of the puy de Dôme (1 465 m above sea level) for a three-month period (March 2006-May 2006). Nucleation and new-particle formation events were detected and classified into four classes: 1) burst of cluster ions, 2) large ion formation starting from 10 nm, 3) burst of cluster

ions followed by large ion formation with a gap of intermediate ions, and 4) burst of ions with their continuous growth to the >10 nm sizes. All together, these events occurred in more than one third of the analyzed days, mostly around midday. When a nucleation event occurred, we saw that size distributions of positive and negative ions were different, especially for ions smaller than 5 nm. Although negative cluster ions were more numerous than positive ones during most of the periods (events and non-events), we observed that positive ion concentrations dominated the size range 1.2-2 nm during nucleation, which is the size range representative of the first step of ion cluster growth to intermediate ions.

Since the detection of nucleation/new particle formation events have been, up to now, based on the visual observation of three-dimensional plots, a reduction of the AIS data set was set up. Three size classes of ions were chosen to explain most of the variability in the aerosol signal: cluster ions (0.4-1.4 nm in diameter), intermediate ions (1.4-6 nm) and large ions (6-44 nm). Cluster ion (<1.4 nm) concentrations varied typically between 100 and $1\,000\text{ cm}^{-3}$, being similar to concentrations observed in a boreal forest. Intermediate ion concentrations were lower than 25 cm^{-3} most of the time, but increased dramatically with the burst up to 300 cm^{-3} that are slightly lower values than in the bursts observed in a boreal forest. We found that all class 4 events could be characterized by intermediate ion concentrations larger than 150 cm^{-3} . This holds also for the class 1 nucleation events in 5/6 of the cases. However, class 3 nucleation events had high intermediate ion concentrations in roughly half of the cases (7 times out of 13) and class 2 events in two cases only. Hence high concentrations of intermediate ions can be an indicator of class 1 and 4 nucleation events.

The presence of a cloud at the site had an influence on several parameters. In clouds, the aerosol condensation sink and the concentration of cluster ions were lower, presumably because of scavenging, but the intermediate ions concentrations remain unchanged. We observed that class 2 and 4 events occurred preferably under clear-sky conditions, and that all except class 2 events could be observed in cloudy conditions as well.

Acknowledgments

Authors are grateful to ADEME for their contribution to the monitoring activities under contract 0562c0052. They also wish to thank CNRS-INSU-ADEME for financial support under the LEFE-CHAT program. They acknowledge the financial contribution of the Auvergne region under the PREVOIR program.

References

- Andreas E.L. 2002. A review of the sea spray generation function for the open ocean. In: Perrie W. A. (ed.), *Atmosphere-Ocean Interactions*, Vol 1, WIT press, Southampton, United Kingdom, pp. 1-46.
- Clarke A.D. 1992. Atmospheric nuclei in the remote free troposphere, *J. Atmos. Chem.* 14: 479-488.
- Clement C.F., Pirjola L., Dal Maso M., Mäkelä J. M. & Kulmala M. 2001. Analysis of particle formation bursts observed in Finland. *J. Aerosol Sci.* 32: 217-236.
- Dal Maso M., Kulmala M., Lehtinen K.E.J., Mäkelä J.M., Aalto P. & O'Dowd C.D. 2002. Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers. *J. Geophys. Res.* 107(D19), doi: 10.1029/2001JD001053.
- Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P.P. & Lehtinen K.E.J. 2005. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Env. Res.* 10: 323-336.
- Hirsikko A., Laakso L., Horrak U., Aalto P., Kerminen V.-M. & Kulmala M. 2005. Annual and size dependant variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest. *Boreal Env. Res.* 10: 357-369.
- Hirsikko A., Bergman T., Laakso L., Dal Maso M., Riipinen I., Hörrak U. & Kulmala M. 2007. Identification and classification of the formation of intermediate ions measured in boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 7: 201-210.
- Hobbs P.V. 1993. *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, Academic, San Diego, California.
- Hörrak U., Salm J. & Tammet H. 2003. Diurnal variation in the concentration of air ions of different mobility classes in a rural area. *J. Geophys. Res.* 108(D20), 4653, doi:10.1029/2002JD003240.
- Ito T. 1993. Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus* 45: 145-159.
- Keil A. & Wendisch M. 2001. Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds. *J. Aerosol Sci.* 32: 649-660.
- Kulmala M., Toivonen A., Mäkelä J.M. & Laaksonen A. 1998. Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus* 50B: 449-462.
- Kulmala M., Dal Maso M., Mäkelä J.M., Pirjola L., Väkevä M., Aalto P., Miikkulainen P., Hämeri K. & O'Dowd C. 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* 53B: 479-490.
- Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., & McMurry P.H. 2004a. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35: 143-176.

- Kulmala M., Laakso L., Lehtinen K. E. J., Riipinen I., Dal Maso M., Anttila T., Kerminen V.-M., Hörrak U., Vana M. & Tammet H. 2004b. Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys.* 4: 2553-2560.
- Laakso L., Petäjä T., Lehtinen K. E. J., Kulmala M., Paatero J., Hörrak U., Tammet H. & Joutsensaari J. 2004. Ion production rate in a boreal forest based on ion, particle and radiation measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 4: 1933-1943.
- Lihavainen H., Komppula M., Kerminen V.-M., Järvinen H., Viisanen Y., Lehtinen K., Vana M. & Kulmala M. 2007. *Boreal Env. Res.* (this issue).
- Mäkelä J.M., Aalto P., Jokinen V., Pohja T., Nissinen A., Palmroth S., Markkanen T., Seitsonen K., Lihavainen H. & Kulmala M. 1997. Observations of ultrafine particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.* 24: 1219-1222.
- Marticorena B. & Bergametti G. 1995. Modeling the atmospheric dust cycle: 1-Designed of a soil-derived dust emission scheme, *J. Geophys. Res.* 100: 16415-16430.
- O'Dowd C.D., McFiggans G., Greasey D.J., Pirjola L., Hoell C., Smith M.H., Allan B.J., Plane J.M.C., Heard D.E., Lee J.D., Pilling M.J. & Kulmala M. (1999). On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *Geophys. Res. Lett.* 26: 1707-1710.
- O'Dowd C.D., Hämeri K., Mäkelä J.M., Väkevä M., Aalto P., De Leeuw G., Kunz, G.J., Becker E., Hansson H.-C., Allen A.G., Harrison R.M., Berresheim H., Kleefeld C., Geever M., Jennings S.G. & Kulmala M. 2002. Coastal new particle formation: environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts, *J. Geophys. Res.* 107(D19), 8107, doi:10.1029/2000JD000206
- Perry K. D. & Hobbs P. V. 1994. Further evidence for particle nucleation in clean air adjacent to marine cumulus clouds. *J. Geophys. Res.* 99, 22803-22818.
- Sellegrì K., Laj P., Peron F., Dupuy R., Legrand M., Preunkert S., Putaud J.P., Cachier H. & Ghermandi G. 2003. Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter. *J. Geophys. Res.* 109(D11), 4333, doi:10.1029/2002JD002747.
- Tammet H. 1995. Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions. *J. Aerosol Sci.* 26: 459-475.
- Wiedensohler A. 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *J. Aerosol Sci.* 19: 387-389.

Cette première analyse de trois mois de données AIS a permis de mettre en évidence le fait que des événements de nucléation ont bien lieu au sommet du puy de Dôme. Toutes classes confondues, les événements de nucléation sont observés plus d'un tiers du temps. La concentration des ions intermédiaires pourrait être un indicateur pour la détection automatique des événements de nucléation, mais cet indicateur nous permettrait de déterminer que les cas de classe 1 et 4. Il est donc difficile d'automatiser la détection de tous les événements.

D'après cette première analyse, il semble que les journées ensoleillées favorisent les classes 2 et 4. Toutefois, tous les types d'événement de nucléation, sauf la classe 2, peuvent être observés à 100 % d'humidité relative. En fait, nous avons observé que le nuage a un rôle déterminant sur les embryons de particules. Lorsque le site est à 100 % d'humidité relative, ce que nous avons considéré comme une première approximation de la présence d'un nuage, la quantité d'aérosols préexistants diminue ainsi que la concentration en embryons (clusters, de 0,4 à 1,4 nm). Les concentrations en aérosols diminuent car ceux-ci sont activés en gouttelettes de nuage. Les embryons de particules ont un temps de vie très court à cause de leur forte probabilité de coaguler et condenser sur un aérosol préexistant. Le puits de condensation que représente le spectre d'aérosols activés en gouttelettes de nuage est plus élevé que celui des aérosols non activés, ce qui engendre une baisse des concentrations en embryons. Nous n'expliquons pas encore le fait que les concentrations en ions intermédiaires restent inchangées en nuage.

Une plus longue statistique est nécessaire à l'étude du rôle des paramètres environnementaux sur les événements de nucléation.

4.3. Caractérisation des événements de nucléation au puy de Dôme

Entre le 1^{er} mars 2006 et le 31 décembre 2007 (671 jours), l'AIS et le NAIS ont fonctionné au sommet du puy de Dôme par alternance, ce qui représente 671 jours de mesures et nous permet d'affiner les premières statistiques publiées dans Venzac et al. (2007). Durant cette période, le SMPS était en fonctionnement à la station de mesure malgré quelques dysfonctionnements occasionnels et données manquantes pour calibrage. Son taux de fonctionnement au sommet du puy de Dôme est de 67 %. De la même manière, l'AIS ou le

NAIS n'ont pas fonctionné en continu, l'AIS couvre 30% des 671 jours et le NAIS couvre 47%. Il ne reste que 23% du temps (157 jours) durant lesquels ni l'AIS et ni le NAIS n'étaient en fonctionnement. Nous allons dans ce chapitre, analyser ces données pour quantifier les événements de nucléation ainsi que les paramètres météorologiques.

De la même manière que pour les premiers résultats présentés dans Venzac et al (2007), nous allons nous baser sur les données de l'AIS/NAIS pour établir une classification des événements de nucléation. Nous gardons le même type de classification : 4 classes pour chaque type d'événement et une classe 0 regroupant les journées sans événements de nucléation.

Classe 0 : pas de nucléation.

Classe 1 : panache de petits ions non suivi de formation de particule.

Classe 2 : formation d'ions à partir de 10 nm.

Classe 3 : panache d'ions suivi d'une formation de particules/ions supérieurs à 10 nm avec un manque dans les ions intermédiaires.

Classe 4 : formation continue sur tous les diamètres.

Nous rappelons les différentes gammes de tailles précédemment établies (Hirsikko et al. 2005, Venzac et al. 2007) : les clusters sont les ions inférieurs à 1,6 nm, les ions intermédiaires sont compris dans la gamme 1,6-6 nm, et les grands ions ont un diamètre supérieur à 6 nm.

4.3.1. Fréquence de nucléation

4.3.1.1. Analyse saisonnière

Ce grand jeu de données nous permet une analyse saisonnière de la fréquence d'apparition des événements de nucléation au puy de Dôme. La question à laquelle nous voulons répondre est la suivante : le site du puy de Dôme présente-t-il les mêmes caractéristiques que les sites de couche limite pour lesquels une variation saisonnière marquée a été observée, comme à Hyytiälä (Dal maso et al. 2005, Hirsikko et al. 2005). Dans la figure 4.3.1-1 sont représentés les pourcentages des différentes classes selon chaque mois. Il ne semble pas a priori y avoir de saisonnalité marquée dans les différentes classes de nucléation, même si l'on observe une fréquence globalement plus élevée aux printemps, été et automne. Sur la période étudiée, parmi les jours où des données ont été récoltées, pour 38 % des cas, il

n'y a pas d'évènements (classe 0), 11% sont de classe 4, 14% sont de la classe 3, 18% sont de la classe 2, 8% sont de la classe 1 et 11% sont non identifiés (bruités).

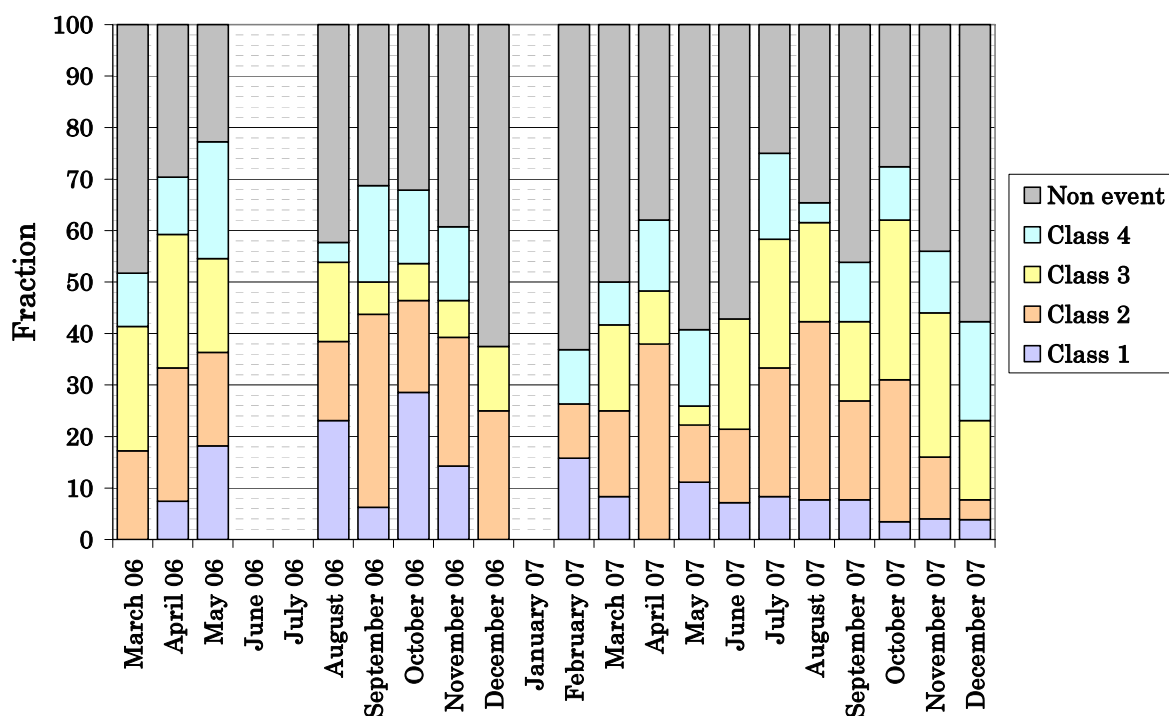


Figure 4.3.1-1 Fréquence des classes d'évènements selon les mois.

Nous ne pouvons pas dire à partir de la figure 4.3.1-1 que les évènements de nucléation soient significativement plus fréquents une saison plutôt qu'une autre contrairement à la fréquence beaucoup plus élevée observée au printemps à Hyytiälä (Hirsikko 2007, Dal Maso 2005). Dans l'hémisphère Australe, des travaux du même genre ont été menés à Tumbarumba, Australie, par Suni et al. (2008). Dans cette étude, des évènements de nucléation ont été observés de jour comme de nuit. Suni et al. (2008) observent que les évènements de jour ne montrent pas de saisonnalité évidente alors que les évènements de nuit augmentent de manière forte de Janvier à Mai. Le fait de l'absence de saisonnalité des évènements de nucléation de jour à Tumbarumba peut s'expliquer selon Suni et al. (2008) par l'absence d'hivers froids et sombres tels qu'on peut les trouver à Hyytiälä et qui ont en Finlande pour effet de réduire la quantité de vapeur condensable ainsi que la photochimie. Une deuxième explication peut venir de la propreté de l'air à Tumbarumba. Les différences de ces 2 sites pourraient expliquer le fait que la fréquence des évènements observés à Tumbarumba est de 42% alors qu'elle est de 25% à Hyytiälä. Au puy de Dôme, les conditions d'ensoleillement qui gouvernent la photochimie, ainsi que les saisons pour lesquelles la végétation émet plus de terpènes sont proches de celles observées à Hyytiälä avec moins de contraste pour l'ensoleillement. Le

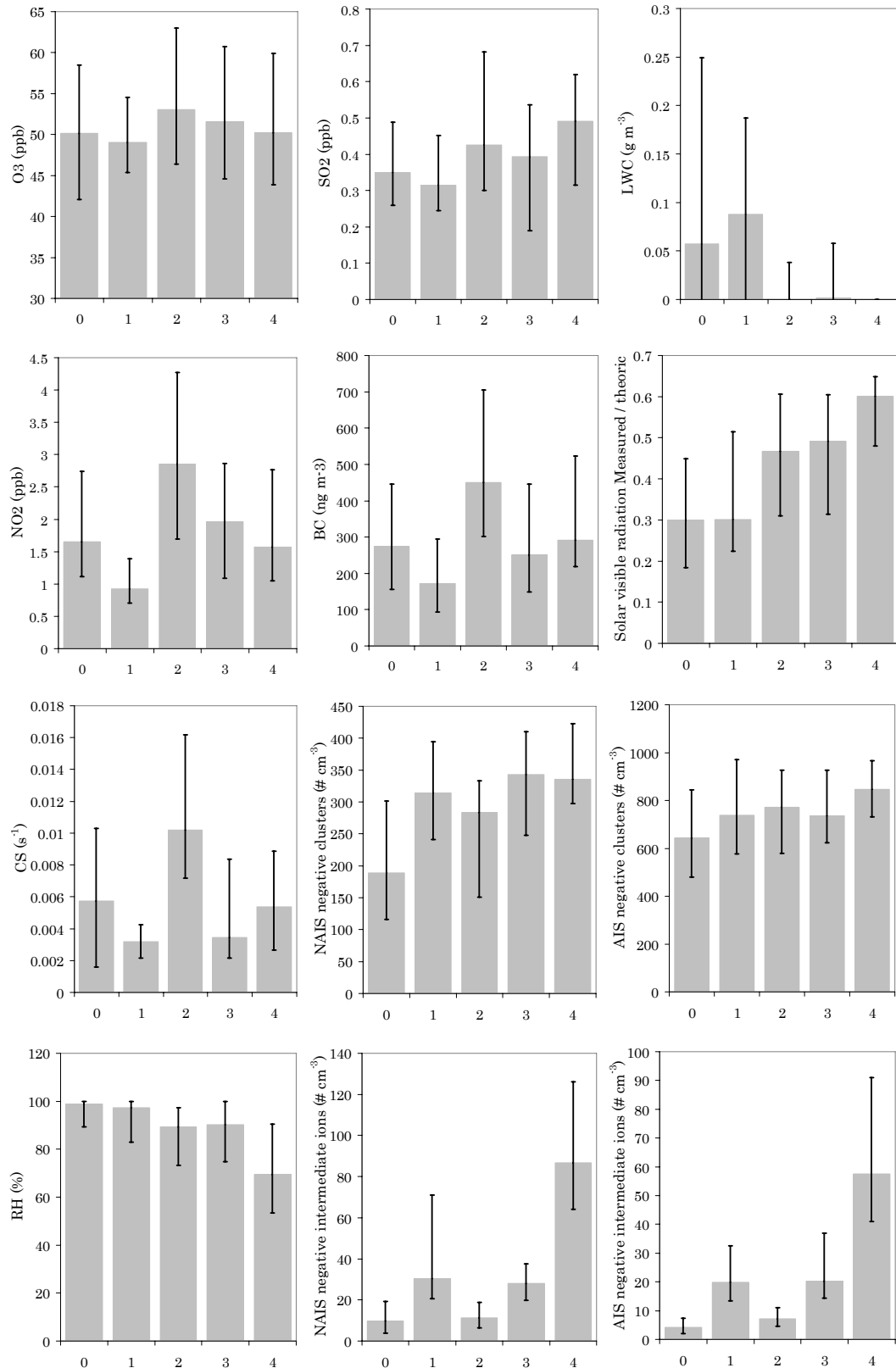
manque de saisonnalité claire peut partiellement s'expliquer par une variabilité saisonnière de l'ensoleillement moins importante qu'à Hyytiälä. D'autre part, le puy de Dôme subit plus l'influence des polluants anthropiques dont les sources ont une variabilité saisonnière différente de celle des composés biogéniques. Ceci peut également brouiller la saisonnalité naturelle des événements de nucléation. Les conditions météorologiques au sommet (température, humidité relative) sont également très variables d'une année sur l'autre. Enfin, le puy de Dôme étant en altitude, la variabilité de la hauteur de la couche limite peut jouer un rôle supplémentaire, en combinant les événements de nucléation de couche limite avec ceux de troposphère libre. Nous allons donc nous intéresser aux paramètres météorologiques favorisant les événements de nucléation afin d'affiner notre compréhension de ces événements sur ce site.

4.3.1.2. Influence des paramètres météorologiques et de la composition atmosphérique

Nous étudierons la variabilité des paramètres météorologiques et de la composition chimique (gazeuse et particulaire) de l'atmosphère mesurés au puy de Dôme en relation avec l'occurrence d'événements de nucléation afin de mieux comprendre dans quelle mesure la formation de nouvelles particules est influencée par ces facteurs extérieurs. La figure 4.3.1-2 montre les quartiles (25%, 50% et 75%) des différents paramètres obtenus à partir des moyennes journalières de ces différents paramètres de 9h à 19h UTC, les événements de nucléation apparaissant dans plus de 95% du temps dans cette plage horaire.

Un paramètre important pour les processus de nucléation est la détermination de conditions de ciel clair ou ciel nuageux. L'intensité du rayonnement visible solaire est mesurée au sommet du puy de Dôme mais cette mesure en tant que telle ne suffit pas à déterminer si nous sommes dans des conditions de ciel clair du fait de sa variabilité suivant les saisons. Nous avons donc choisi de calculer le rapport entre le rayonnement mesuré et le rayonnement visible solaire théorique. Le calcul du rayonnement visible théorique est élaboré à partir des expressions prises de l'Annexe E dans l'édition de 1978 *Almanach pour ordinateurs*, Nautical Almanac Office, US Naval Observatory. Ce calcul ne prend pas en compte l'atténuation du rayonnement par l'atmosphère (gaz et particules), et le rapport entre rayonnement mesuré et théorique n'atteint donc jamais la valeur de 1. Le puit de condensation CS -condensational sink-, est calculé à partir de la distribution en taille des aérosols obtenue par le SMPS (voir

section 2.2). La mesure des autres paramètres est faite en routine au puy de Dôme comme décrite section 3.1.1.



Figures 4.3.1-2 Quartiles des paramètres météorologiques calculés pour les différentes classes de nucléation à partir des moyennes journalières de 9h à 19h

Nous pouvons constater que le NO_2 et le BC, paramètres indicateurs d'un impact anthropique ont une médiane plus élevée pour la classe 2 (formation de particules à partir de 10 nm), que pour les autres classes. Pour l'ozone, l'augmentation est moins marquée. Cela nous montre que l'apparition de ces ions / particules sont probablement liés à une source de pollution. La taille à laquelle les particules commencent à être observées (10 nm) indique que le phénomène de formation a eu lieu avant d'arriver au sommet puy de Dôme. La présence de ces indicateurs de pollution ont par contre un effet limitant pour des événements de classe 1 (panaches de petits ions intermédiaires) durant lesquels ces paramètres ont une médiane très basse. La même situation est observée pour le CS. L'absence de composés anthropiques implique des conditions relativement propres permettant aux ions de s'agglomérer en clusters du fait de la faible présence de particules préexistantes.

L'étude des variations du comportement du paramètre LWC apporte d'autres informations importantes. La valeur la plus élevée de LWC se trouve dans les conditions 0 et 1, statistiques confirmée par des valeurs élevées de RH pour ces mêmes conditions. La valeur la plus faible pour LWC (quartiles à 0) se trouve pour la classe 4. Nous pouvons dire que pour avoir une croissance continue à partir de 0,4 nm et jusqu'à des diamètres supérieurs à 10 nm, une des conditions sine qua non est de ne pas être dans un nuage.

De fait, la figure 4.3.1-2 montre clairement l'importance des paramètres comme l'irradiation ou l'humidité relative. Le rapport du rayonnement visible mesuré sur théorique a la médiane la plus élevée et la médiane de RH la plus faible pour la classe 4. Ce rapport tend vers 0,7 lorsque nous sommes en ciel dégagé car le calcul théorique du rayonnement visible est calculé sans atmosphère. Suni et al. (2008) ont remarqué, pour le site de Tumbarumba (Australie), que la moyenne du rayonnement solaire visible pour les jours où il y a des événements continus de nucléation est plus importante que lors les jours sans nucléation. Cela peut s'expliquer par le rôle de la lumière dans la formation de radicaux (OH^\cdot et autres) qui doivent participer à la formation de nouvelles particules.

La concentration de SO_2 est plus importante pour la classe 4, la formation de particules dans le cas de la nucléation binaire et ternaire implique l'acide sulfurique qui est issu de la photolyse du SO_2 . De même, la concentration de SO_2 est assez importante pour la classe 2, le SO_2 étant principalement émis à la suite de la combustion il est transporté jusqu'au sommet du puy de Dôme de la même manière que les autres traceurs de la pollution.

Les clusters et les ions intermédiaires, positifs ou négatifs, sont les moins nombreux les jours où il n'y a pas d'événements de nucléation (classe 0). Au sein des différentes classes d'événements de nucléation, les concentrations en clusters sont similaires entre les classes.

Par contre, comme attendu, la concentration des ions intermédiaires est la plus importante pour la classe 4. Ces ions sont témoins d'une nucléation, et à la base de notre classification. De même les classes 1 et 3 ont un niveau assez élevé du fait du panache de petits ions pouvant aller jusqu'à 5-6 nm. L'humidité relative étant pour la classe 0 proche de 100 % nous pouvons aisément imaginer que l'absence de formation de nouvelles particules, ainsi que la diminution des concentrations en clusters et ions intermédiaires, sont souvent associées à la présence de pluie ou de nuage. Weber et al. (1997) ont mis en évidence une anti-corrélation entre l'humidité relative et le nombre de particules ultrafines. Nous étudierons le rôle du nuage dans la section 4.3.3. Un filtre sur les journées nuageuses nous permettra également de déterminer de manière plus précise si en ciel clair la concentration en clusters et ions intermédiaires a un impact direct sur la nucléation.

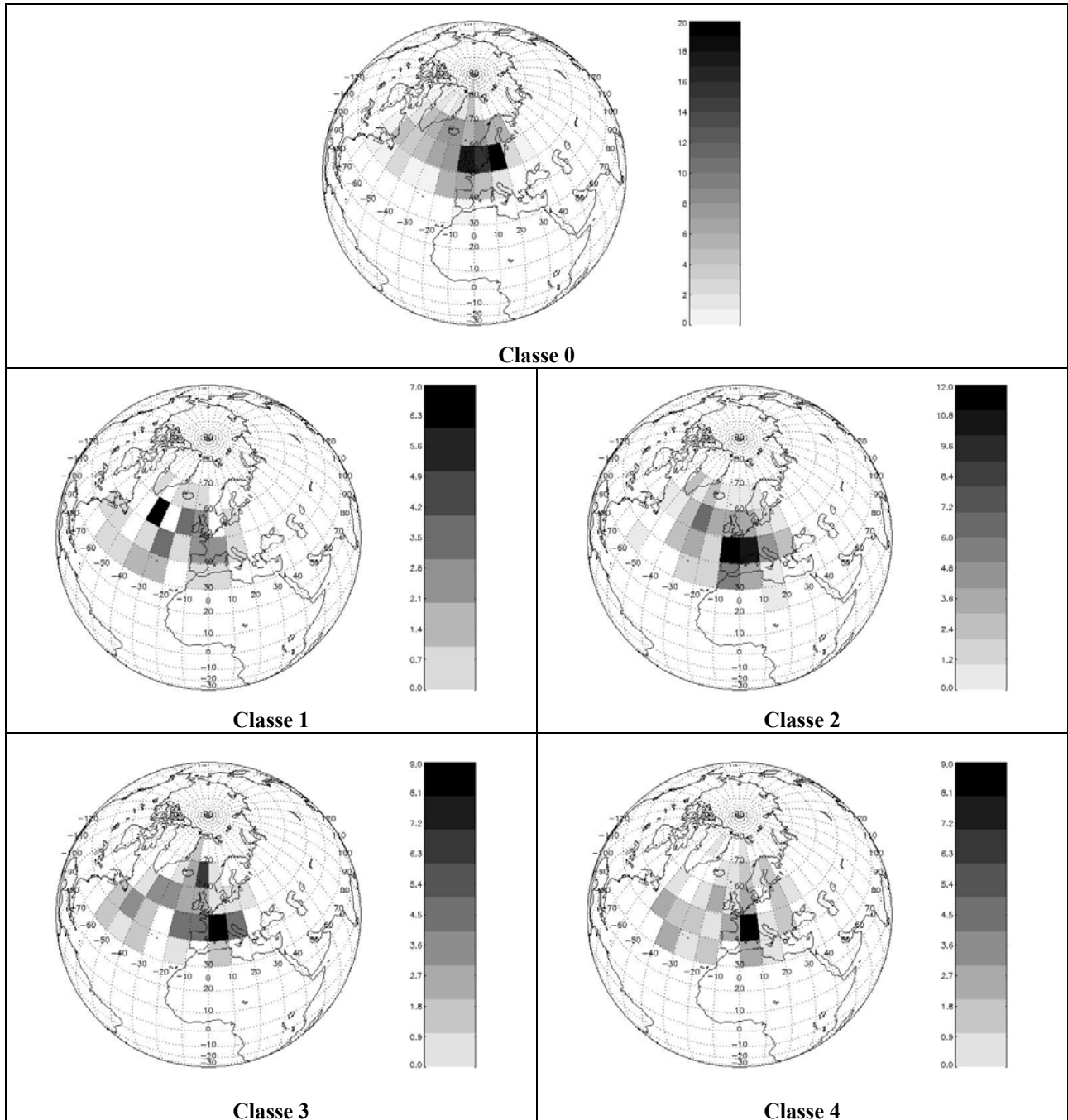
Cette première approche statistique montre l'importance de facteurs extérieurs dans le développement du processus de nucléation. Nous constatons également que les processus de nucléation et de croissance ne sont pas influencés de la même manière par ces différents facteurs. Ces facteurs sont en général (mis à part pour les gaz et les particules) dictés par des conditions locales mais il est aussi important de comprendre si certaines conditions synoptique pourraient favoriser ou limiter le développement du processus de formation de nouvelles particules.

4.3.1.3. Influence des masses d'air

Les différents types de masses d'air (marine, continentale ou régionale) échantillonnés au PDD ont été défini dans la section 4.1 et nous nous interrogeons donc sur le lien entre les caractéristiques de ces masses d'air et les fréquences de nucléation. Nous rappelons que les masses d'air sont classifiées à partir du modèle HySLPIT (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) à partir duquel nous avons choisi de calculer les rétrotrajectoires sur 3 jours. La figure 4.3.1-3a représente, pour chaque type d'événement de nucléation, le nombre de rétrotrajectoires dont l'origine à 3 jours se trouve dans un certain domaine (de 10° latitude x 10° longitude). Il s'agit donc, par rapport à la Figure présentée dans le chapitre 4.1 d'un sous-échantillonnage puisque nous ne considérons que les journées avérées de nucléation. Ce même nombre de rétrotrajectoires associées à un type de nucléation et rapporté au nombre total de rétrotrajectoires (en pourcentage) sur la figure 4.3.1-3b.

Nous remarquons que pour la classe 1, la majorité des masses d'air sont d'origine marine. En revanche pour les 3 autres classes de nucléation, les origines des rétrotrajectoires

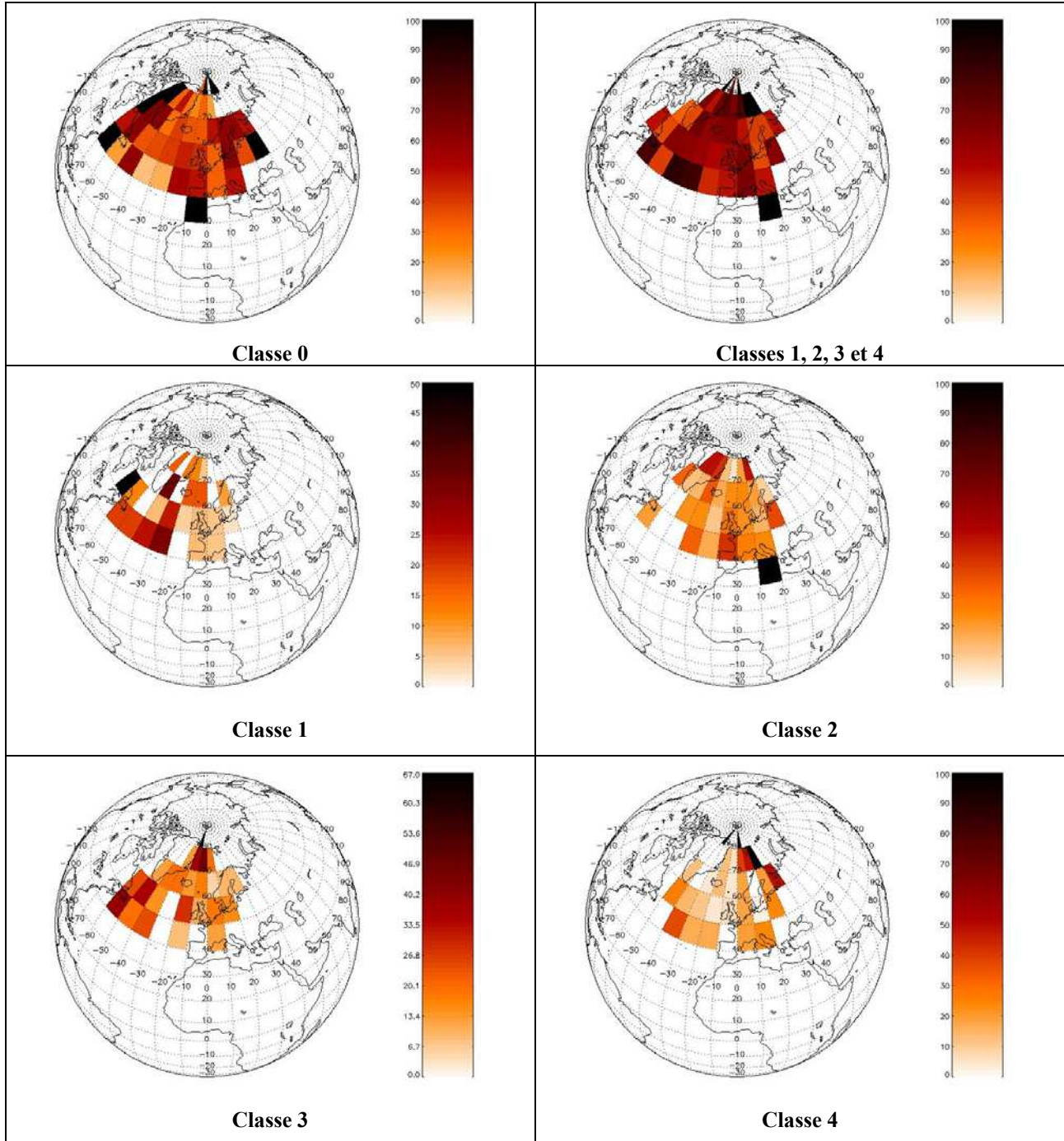
sont assez hétérogène, elles sont en nombre autant d'origine marine, continentale que régionale (sur la France elle-même).



Figures 4.3.1-3a Rétrotrajectoire à 3 jours

Sogacheva et al. (2005) ont montré que les événements de nucléation à Hyytiälä sont favorisés par des masses d'air provenant de l'Arctique et de l'Atlantique Nord. Weber et al. (1997), ont montré un lien entre la direction du vent et la formation de nouvelles particules sur le site d'Idaho Hill (3070 m) dans les Rocheuses. Dans notre cas il ne semble pas y avoir de direction privilégiée de masse d'air pour la formation de nouvelles particules. Les masses

d'air régionales sont a priori plus favorables à des jours de non nucléation ou à des événements de type 2 (pollution) qu'à n'importe quelle autre classe et d'autant plus la classe 1. Les événements de type 1 et 3 sont majoritairement liés à des masses d'air d'origine d'Ouest et du Nord-Ouest, qui sont probablement les plus propres.



Figures 4.3.1-3b Rétrotrajectoire à 3 jours, pourcentage par rapport à toutes rétrotrajectoires confondues, événements de nucléation ou non.

D'après cette analyse, nous ne pouvons pas relier l'origine des masses d'air avec les événements de nucléation. Les conditions locales semblent avoir un rôle plus important.

Nous allons à présent calculer les paramètres intrinsèques à la nucléation : le taux de croissance des particules (GR) ainsi que le taux de formation (J) afin de caractériser la nucléation sur le PDD en comparaison à d'autres sites d'observation.

4.3.2. Caractéristiques des événements de nucléation

4.3.2.1. Caractérisation du facteur de grossissement - Growth Rate (GR) -

Le facteur de grossissement (GR) est calculé à partir des spectres dimensionnels obtenus soit par le SMPS soit par l'AIS / NAIS selon la méthode décrite section 2.1.2. Nous avons choisi de calculer ce GR à partir du AIS / NAIS afin de comparer les vitesses de croissance obtenues à celles publiées dans la littérature, calculées en général à partir de du temps nécessaire pour que le mode de nucléation des particules passe de 7 nm à 20 nm (Kulmala et al. 2004c, Hirsikko et al. 2005, Suni et al. 2008). Dans cette gamme de taille, il est considéré que ce GR est linéaire. Le GR ne sera calculé que pour les cas où la croissance est continue (classe 4). Dans la figure 4.3.2-1 est représentée une journée où a eu lieu une formation de particule continue mesurée par le NAIS. La partie du haut de la Figure 4.3.2-1 représente les concentrations en ions positifs sur une échelle logarithmique de diamètre couvrant le spectre mesuré par le NAIS (0,4-44 nm) et la partie du bas représente les ions négatifs mesurés dans la gamme de 7 à 20 nm sur une échelle de diamètre linéaire.

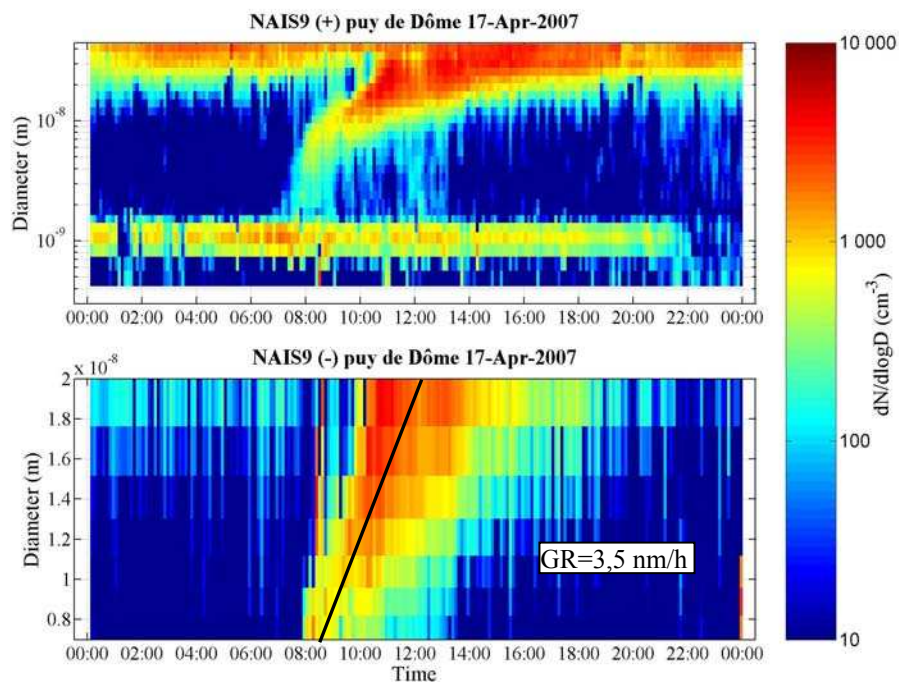


Figure 4.3.2-1 Détermination du growth rate à l'aide de l'NAIS / NAIS

Dans cet exemple, le GR est estimé à $3,5 \text{ nm h}^{-1}$. Tous les jours de nucléation continue n'ont pas pu aboutir à un calcul de GR, du fait que, soit la pente est verticale, soit l'évènement n'est pas aussi clair que celui présenté dans la figure 4.3.2-1 et il est difficile de tracer une droite. Cela peut être tout simplement dû au fait que le puy de Dôme est soumis à des échanges verticaux ou que la masse d'air n'est pas homogène spatialement. Nous constatons l'importance de se situer dans la même masse d'air tout le long du processus pour pouvoir déterminer une dynamique de l'évènement. Au total 65 % des évènements de nucléation type 4 ont donné lieu à un calcul de GR (35 évènements en tout). Nous ne présentons pas de saisonnalité du fait que le nombre de GR que nous avons pu calculer pour certains mois n'est pas suffisant. La moyenne des GR mesurée sur la période de Mars 2006 à Décembre 2007 est de $5 \pm 3,5 \text{ nm h}^{-1}$. Pour Hyytiälä la valeur du GR observé est de $4\text{-}5 \text{ nm h}^{-1}$ et pour Tumbarumba la valeur est d'environ 8 nm h^{-1} . Nishita et al. (2008) ont également mis en évidence l'apparition d'un mode nucléation sur le Mont Norikura (2770 m, Japon). Ils ont calculé un GR de $2,6 - 3,1 \text{ nm h}^{-1}$. Nos valeurs des GR sont donc proches de ceux qui sont calculés dans la littérature (Kulmala et al., 2004a).

4.3.2.2. Le taux de formation de particules (J)

Le taux de formation de particules peut se calculer à partir des données obtenues à partir de la formule : $J_i = \frac{dN_i}{dt} + CoagS \times N_i$ (Kulmala et al. 2001). Nous allons calculer dans notre cas le taux de formation de particules de 15 nm. Nous choisissons de calculer le J_{15} plutôt que le J_{10} du fait que le SMPS débute la mesure du spectre dimensionnel à 10 nm. Cela nous permet de nous affranchir des éventuels effets de bord de la mesure. Le dN/dt est déterminé en traçant la concentration des particules de 15 à 20 nm, lorsque le nombre de ces particules montre une croissance linéaire nous effectuons une interpolation linéaire, nous avons ainsi la variation de la concentration dans le temps (Dal Maso et al. 2005).

De la même manière le puits de particules par coagulation avec les particules environnantes, $CoagS$, est calculé à partir des données SMPS. La formule utilisée est la suivante (Kulmala et al. 2001).

$$CoagS = \sum_j K_{ij} N_j$$

Où K_{ij} est le coefficient de coagulation (Fuchs 1964, Seinfeld and Pandis 1998)

Dal Maso et al. (2005) nomme $FcoagS$ le produit suivant :

$$FcoagS = CoagS \times N_i$$

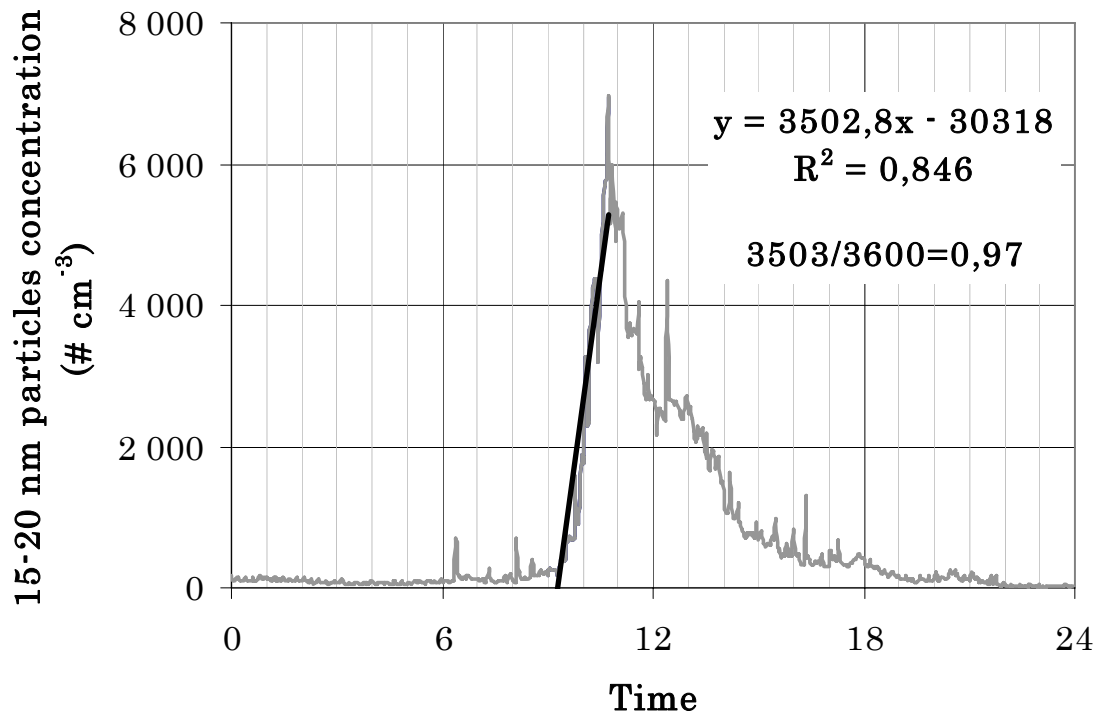


Figure 4.3.2-2 Détermination du dN/dt , pour le 17/04/07

Pour la journée présentée dans la figure 4.3.2-2, le dN/dt a une valeur de $0,97 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. La médiane obtenue pour toute la période de mesure est de $0,31 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et la moyenne est de $0,5 \pm 0,5 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Pour déterminer le J_{15} il nous reste à calculer le FCoagS. CoagS et Fcoag sont représentés figure 4.3.2-3 pour le 17 avril 2007.

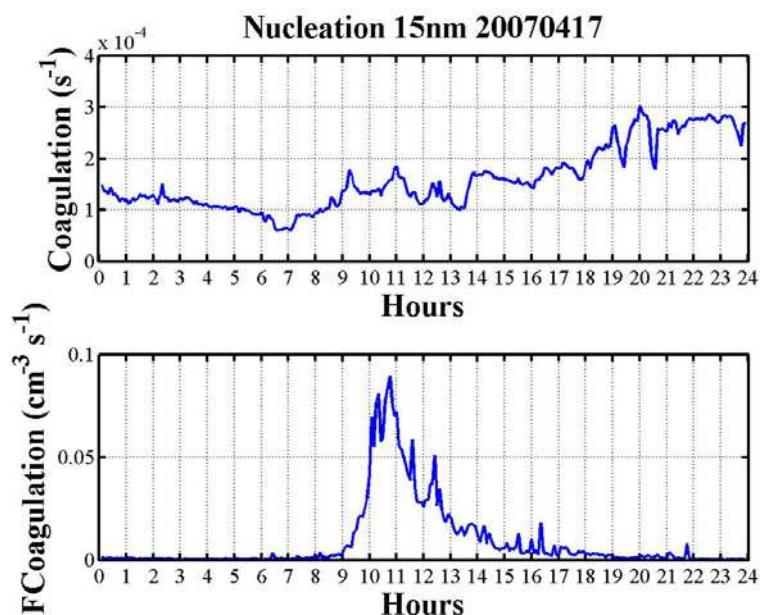


Figure 4.3.2-3 Calcul du puit de coagulation

La valeur maximum du FCoag est d'environ $0,09 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, si nous prenons la valeur moyenne du FCoag durant la période où nous observons la formation des nouvelles particules nous arrivons à environ $0,04 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. La valeur de dN/dt pour cette journée étant de $0,97 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nous pouvons négliger l'effet de la coagulation. De manière générale, la valeur de FCoag est au moins inférieure d'un facteur 10 à la valeur du dN/dt .

La valeur moyenne du J_{15} est donc de $0,5 \pm 0,5 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si nous comparons le puy de Dôme à un site de troposphère libre, comme le Jungfraujoch, où la station est située à 3580 m, nous trouvons que le taux de formation de particules ultrafines est dans la limite supérieure. En effet, sur de plus petites périodes de mesures, Baltensperger et al. (1997) ainsi que Weingartner et al. (1999) ont calculé des J_{10} de 0,5 et $0,14 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivement.

Le site du puy de dôme est un site particulier par sa présence fréquente en nuages. Nous avons vu dans cette section que la présence de nuage semblait avoir un impact

significatif sur la formation de particules. Nous avons donc décidé d'approfondir notre compréhension de la nucléation vis-à-vis de ce paramètre.

4.3.3. Impact du Nuage

4.3.3.1. Statistiques

Keil et Wendisch 2001, ont montré que suivant le type de nuage il peut y avoir une augmentation du nombre de particules à l'intérieur du nuage mais aussi des panaches de particule autour de ces nuages. Twohy et al. 2002 ont établis un bilan général pour la production de particules autour des nuages. Ils ont mis en évidence la formation de nouvelles particules dans des cas de convection profonde dans la haute troposphère. Nous avons la chance au sommet du puy de Dôme de nous situer souvent dans les nuages ou à leur proximité, figure 4.3.3-1.

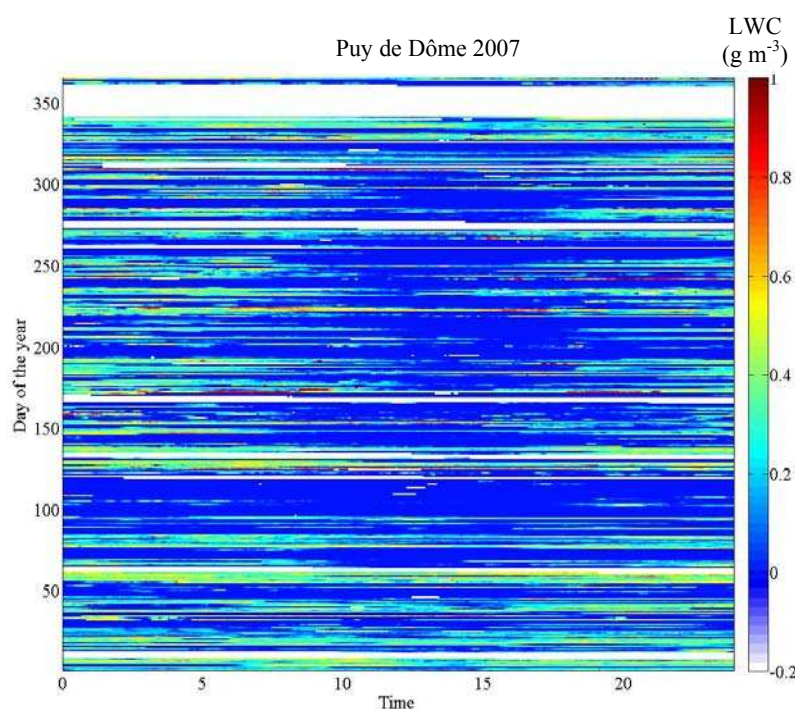


Figure 4.3.3-1 Analyse du LWC pour l'année 2007 au puy de Dôme

Nous remarquons que le nuage au sommet du puy de Dôme a tendance à se dissiper aux alentours de midi. Ceci est en fait corrélé avec le rayonnement solaire visible, figure 4.3.3-2. La convection diurne qui s'installe au lever du soleil entraîne une élévation des nuages au-dessus du puy de Dôme.

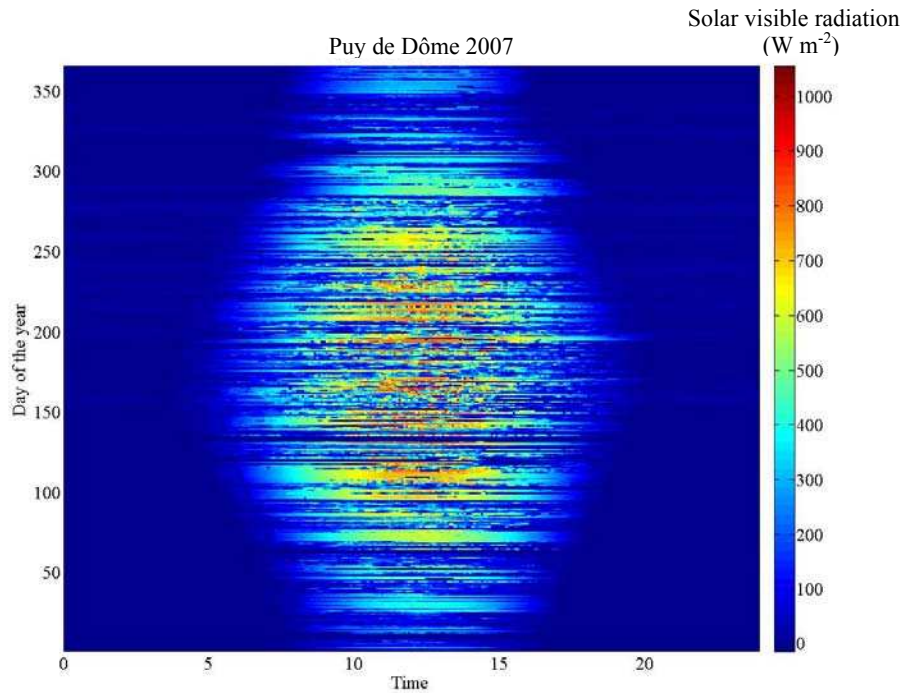


Figure 4.3.3-2 Rayonnement visible solaire pour l'année 2007

Les figures 4.4.1-2 ont permis de mettre en évidence le fait que la formation d'ions intermédiaires semble associée à la présence de nuage : la classe 1 est la classe qui possède la médiane de LWC la plus élevée. Ceci est confirmé figures 4.3.3-3a et 3b sur lesquelles les concentrations en clusters et ions intermédiaires sont tracées en fonction du LWC. Nous observons sur cette figure que la majorité des concentrations en embryons mesurées en nuage sont inférieures à la médiane obtenue pour les valeurs du LWC=0 (ciel clair) (trait rouge), que ce soit pour les mesures issues de l'AIS ou du NAIS. Le contraire est observé pour les ions intermédiaires.

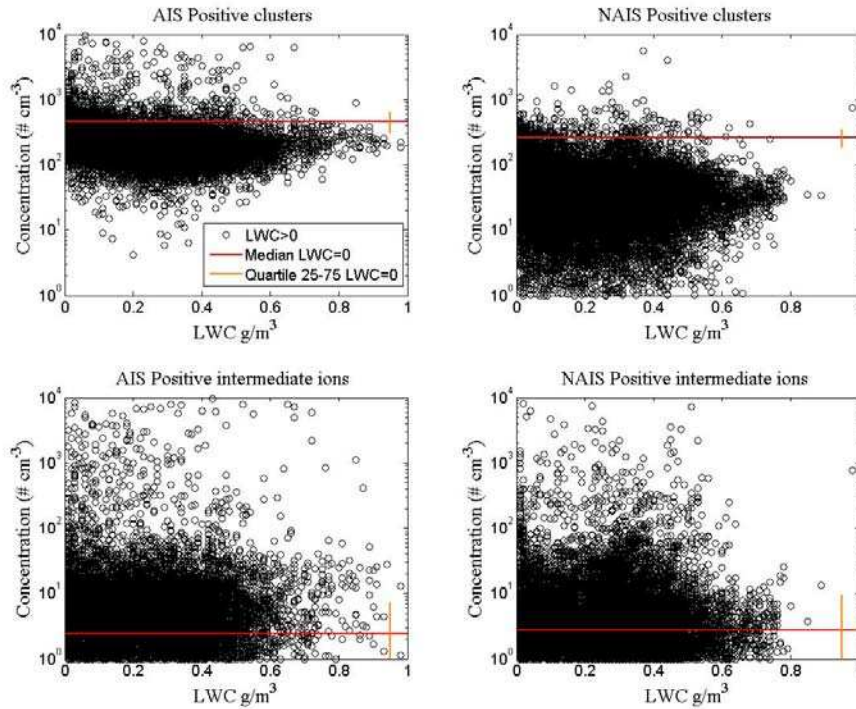


Figure 4.3.3-3a Clusters et ions intermédiaires positifs pour des valeurs LWC > 0, comparé avec les quartiles obtenus avec LWC = 0 (données pour LWC > 0 obtenues en 2006 et 2007)

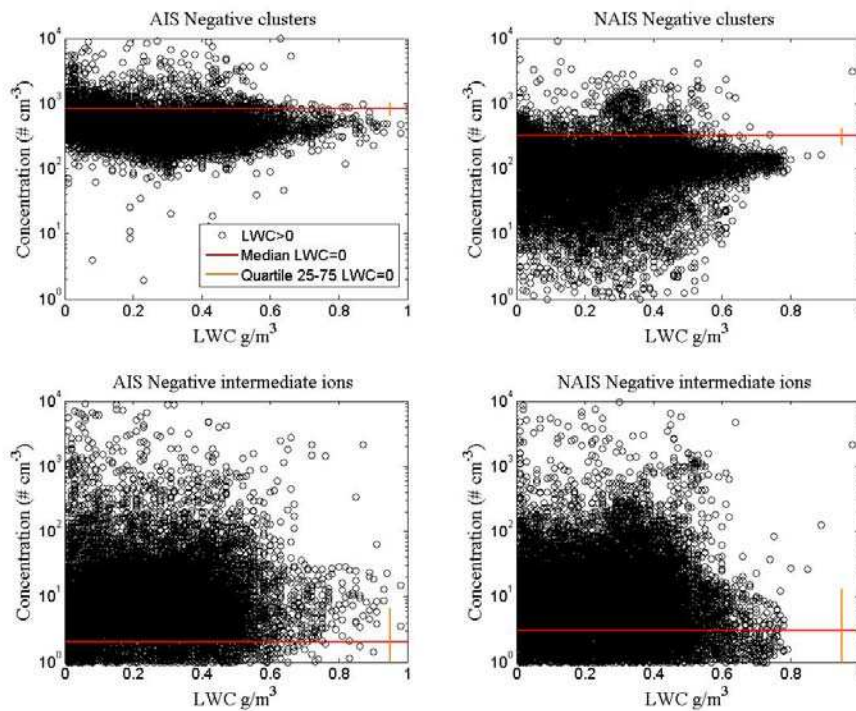


Figure 4.3.3-3b Clusters et ions intermédiaires négatifs pour des valeurs LWC > 0, comparé avec les quartiles obtenus avec LWC = 0 (données pour LWC > 0 obtenues en 2006 et 2007)

Les statistiques calculées à partir des données AIS sont distinguées de celles obtenues à partir du NAIS à cause du fait qu'ils n'ont pas tout à fait la même efficacité, comme nous

l'avons montré dans la section 3.2.2.3. Nous voyons clairement que la présence de nuage joue un rôle important sur les clusters et les ions intermédiaires, l'influence sur l'un et l'autre est par contre différente. Lorsque nous sommes en présence de nuages la concentration en clusters chute considérablement contrairement au nombre d'ions intermédiaires qui augmente sensiblement, surtout pour les ions négatifs. Un résumé des quartiles est présenté dans le tableau 4.3.3-1. Il est clair, autant avec l'AIS que le NAIS, que les clusters sont inhibés par les gouttelettes de nuage mais qu'en revanche les ions intermédiaires négatifs sont favorisés par la présence de ces nuages d'où le fait que la classe 1 a la valeur de LWC la plus élevée. Ces résultats sont partiellement comparables à ceux obtenus par Lihavainen et al. (2007) qui ont mesuré en automne 2004 l'influence des nuages sur les ions. Leurs conclusions étaient que les principaux puits des clusters sont les nuages, puis en ciel clair la recombinaison ion-ion. Toutefois, Lihavainen et al. (2007) observent une diminution des concentrations en ions intermédiaires en présence de nuage alors que nous observons le contraire au puy de dôme. Hirsikko et al. (2007) ont remarqué également la formation d'ions intermédiaires dans des conditions de pluie ou de neige. Ces nouveaux ions sont autant observés avec les deux polarités.

		AIS					
		Negative ions (# cm ⁻³)			Positive ions (# cm ⁻³)		
		Percentile 25	Median	Percentile 75	Percentile 25	Median	Percentile 75
LWC =0	Total ions	846	1057	1271	433	647	874
	Clusters	648	837	1037	314	464	635
	Intermediate ions	0.4	2.0	6.7	0.5	2.4	7.2
LWC >0	Total ions	489	618	842	262	352	490
	Clusters	330	422	589	144	197	278
	Intermediate ions	2.3	6.8	16.6	0.8	3.1	7.4

		NAIS					
LWC =0	Total ions	426	548	697	369	485	643
	Clusters	237	318	414	186	262	348
	Intermediate ions	0.9	3.1	13.0	0.8	2.7	9.4
LWC >0	Total ions	193	284	394	110	200	323
	Clusters	65	105	152	17	35	61
	Intermediate ions	1.5	5.2	18.0	0.8	2.2	5.8

Tableau 4.3.3-1 Quartiles des clusters et ions intermédiaires en présence de nuages ou non.

4.3.3.2. Cas particuliers

Au delà de l'approche statistique sur l'ensemble des données que nous venons de mener et qui montre la difficulté de traiter de manière indépendante les différents facteurs favorisant ou limitant le processus de nucléation, nous nous intéresserons ici au traitement d'un évènement particulier de la détection d'un mode ultrafin de particules lorsque le site du puy de Dôme est en nuage. La formation de nouvelles particules en nuage a été mise en évidence dans le passé par Keil et Wendisch (2001). Ces auteurs ont observé la formation de particules ultrafines pour des nuages ayant en moyenne un LWC de $0,41 \text{ g m}^{-3}$ et un rayon effectif de goutte de $5,1 \mu\text{m}$. La figure 4.3.3-4 nous montre un de ces cas observé au sommet du puy de Dôme. Le nombre de particules lors de cette épisode atteint 35000 \# cm^{-3} , concentrations très élevées que nous atteignons rarement au puy de Dôme. Il a également la particularité de se dérouler durant la nuit (29/30 Août 2007). Ce cas particulier correspond à la classe 2 définie précédemment.

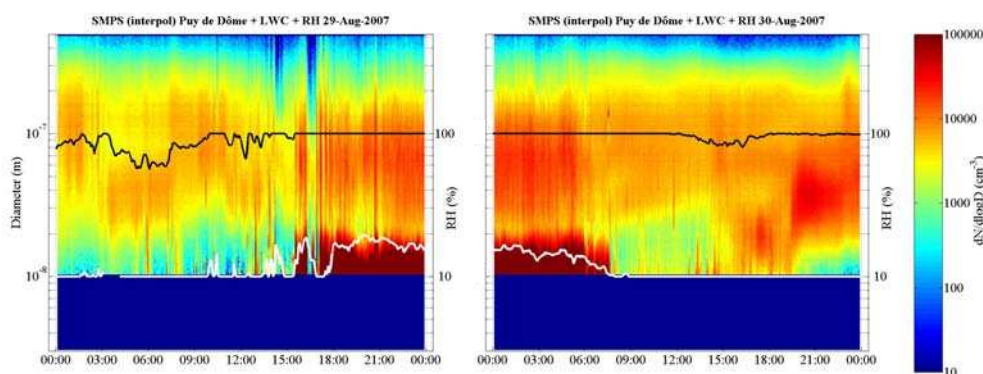


Figure 4.3.3-4 Apparition d'un mode ultrafin dans un nuage les 29 et 30 Aout 2007. En blanc le LWC et en noir l'HR

Comme on le voit sur la figure, l'apparition de ce mode ultrafin coïncide parfaitement avec une augmentation du LWC. Il est nécessaire d'éliminer la possibilité d'une pollution locale, par exemple issue de la combustion d'énergie fossile (mise en route d'une génératrice en cas d'orage). D'après la figure 4.3.3-5, nous voyons que le BC ne subit pas une augmentation surprenante comme cela devrait être le cas dans la mesure d'un évènement de pollution engendré par un groupe électrogène. Malheureusement nous n'avons pas les valeurs des gaz correspondantes à cette période de mesure.

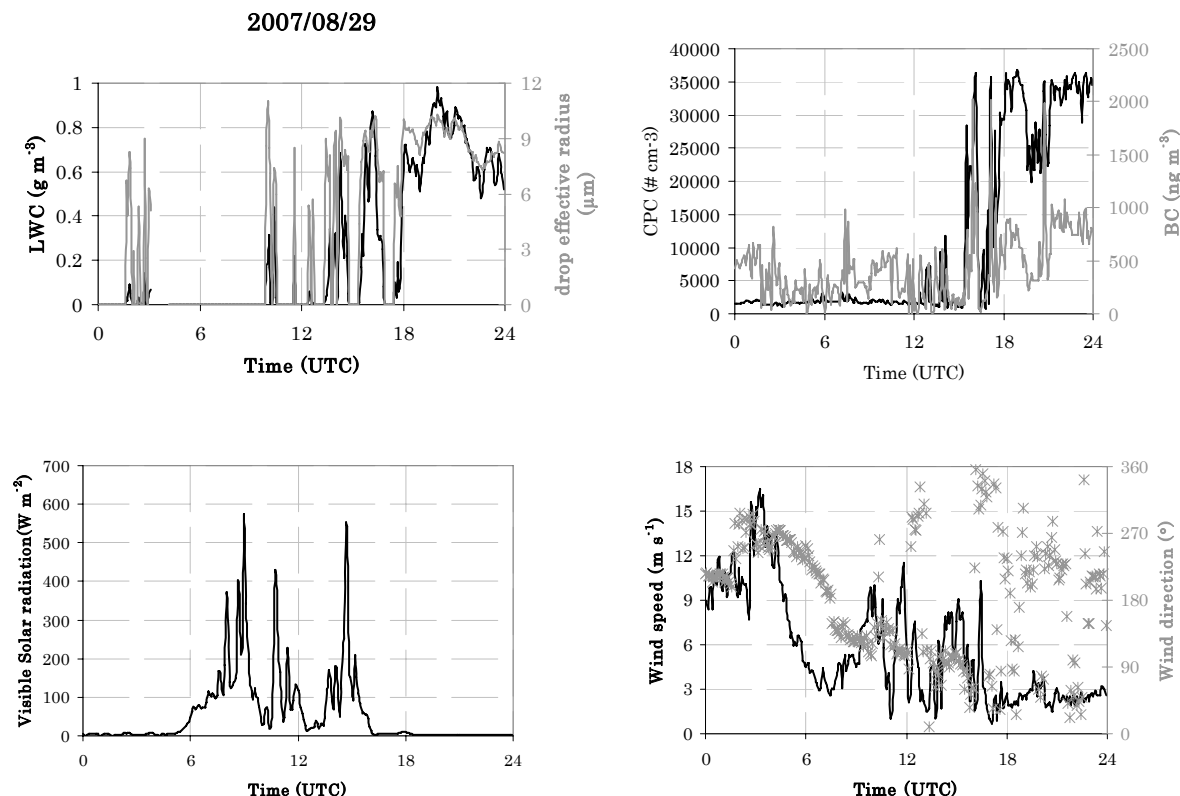


Figure 4.3.3-5 Paramètres mesurés lors de la journée du 29 Août 2007.

Nous pouvons aussi confirmer que cette détection d'une concentration très élevée de particules ne vient pas d'un dysfonctionnement du SMPS. La figure 4.3.3-6 montre cette journée observée par l'AIS. Nous retrouvons le mode observé à partir de 10nm par les mesures SMPS. Pendant la phase où le puy de Dôme n'est pas encore tout à fait dans le nuage, avant 18 heures, on observe également l'effet de l'approche du nuage sur les ions intermédiaires et sur les embryons qui montrent des pics sporadiques. Les pics de concentrations provoqués par l'approche du nuage se situent sur toutes les catégories des ions (clusters, intermédiaires et ions plus larges).

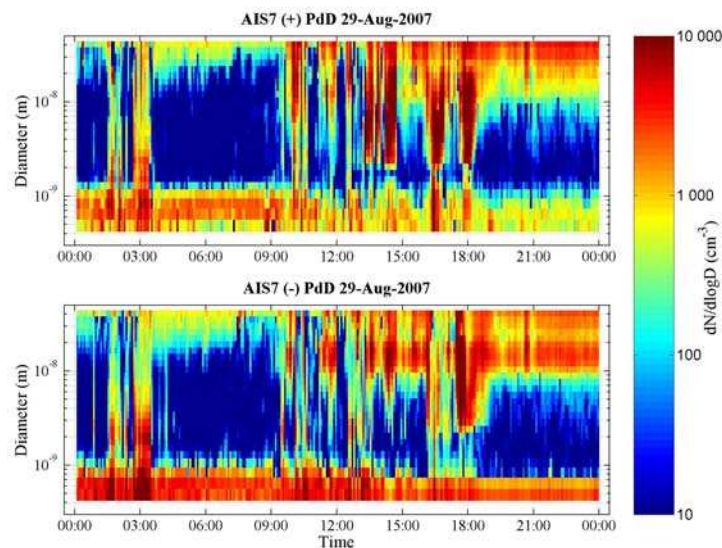


Figure 4.3.3-6 Mesures avec l'AIS le 29 Août 2007

Une fois en nuage, la concentration en clusters et en ions intermédiaires diminue à nouveau comme observé dans l'étude statistique, mais la concentration en ions supérieurs à 10 nm, également détectés par le SMPS, reste élevée. La valeur du LWC durant cet événement est autour de 0,6 - 0,8 g m⁻³ et le rayon effectif est d'environ 9 µm. La parfaite correspondance avec les valeurs hautes de LWC indique que ces mesures ne sont pas issues d'une contamination. Il s'agit donc très clairement d'un épisode de formation très intense de particules en nuage, similaire à celui observé par Keil et Wendisch (2001) bien que beaucoup plus intense puisqu'ils observent environ 5000 # cm⁻³ alors que nous observons des concentrations supérieures à 30000 # cm⁻³. Ce type d'épisode n'est pas fréquent puisque nous en avons détecté sur la base des mesures effectuées avec le SMPS et le GERBER PVM seulement 5 sur la période de Mars 2006 à Décembre 2007.

La fréquence d'observation de l'augmentation de particules appartenant au mode ultrafin est toutefois supérieure lorsque nous considérons également le comportement de l'atmosphère aux limites d'un nuage. La concentration, dans ce cas, est nettement plus faible que celle obtenue dans le cas précédent, mais nous dénombrons cette fois 63 cas à partir des données SMPS, sur cette même période. Ce type d'événement peut être observé dans n'importe quelle classe et avec des concentrations plus ou moins élevées (de 200 à 2000 # cm⁻³). La figure 4.3.3-7 illustre un cas classé à partir de l'NAIS comme étant un type 2 (formation de particules à partir de 10nm). Il est clair sur cette figure que lorsque le LWC diminue le mode de particules ultrafin augmente.

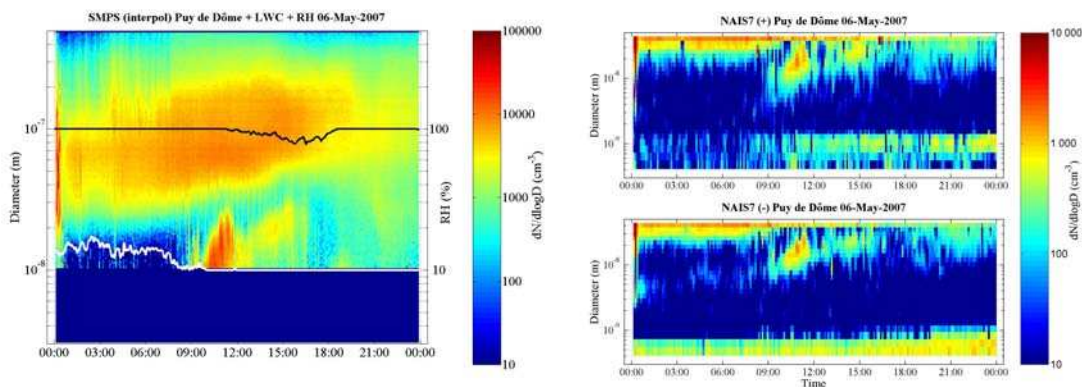


Figure 4.3.3-7 Apparition d'un mode ultrafin autour d'un nuage observé à partir des mesures SMPS (panel de gauche) et à partir des mesures NAIS (panel de droite).

Lorsque le nuage s'éloigne de plus en plus du site de mesure, l'humidité relative commence à décroître et le mode nucléation est de moins en moins intense. A partir des mesures NAIS, nous pouvons observer que les premiers ions observés aux alentours des nuages ont déjà une taille de 10nm, et qu'ils ne sont donc pas formés *in situ* à partir de la phase gaz. Dans le nuage, les concentrations des clusters et des ions intermédiaires sont relativement faibles, comme mis en évidence de manière plus générale dans la section 4.3.3.1. La concentration des clusters augmente au fur et à mesure que le nuage s'éloigne. Keil et Wendisch (2001) ont également mis en évidence une augmentation importante des particules autour de certains nuages. Cette augmentation peut parfois dépasser les 10000 \# cm^{-3} . En revanche ces observations sont faites au sommet du nuage et non à la base, comme c'est souvent le cas au sommet du puy de Dôme. Le nuage, dans ce cas n'a pas tout à fait les mêmes caractéristiques que dans le cas précédent, le LWC est plus faible, il est autour de $0,5 \text{ g m}^{-3}$ et le rayon effectif des gouttes est également plus faible, il est d'environ 7 \mu m (figure 4.3.3-8). Le vent durant la journée est principalement du Nord-Est (cette valeur est discutable du fait de l'emplacement du shelter et des bâtiments de TDF). La direction du vent est différente lorsque le nuage commence à se dissiper, elle n'a d'ailleurs pas de direction privilégiée. Le spectre du rayonnement solaire visible nous indique la présence de nuage au dessus du puy de Dôme tout le long de la journée. Les marqueurs de pollution comme le SO_2 ou le BC ne montrent pas d'augmentation particulière durant l'apparition de ce mode nucléation.

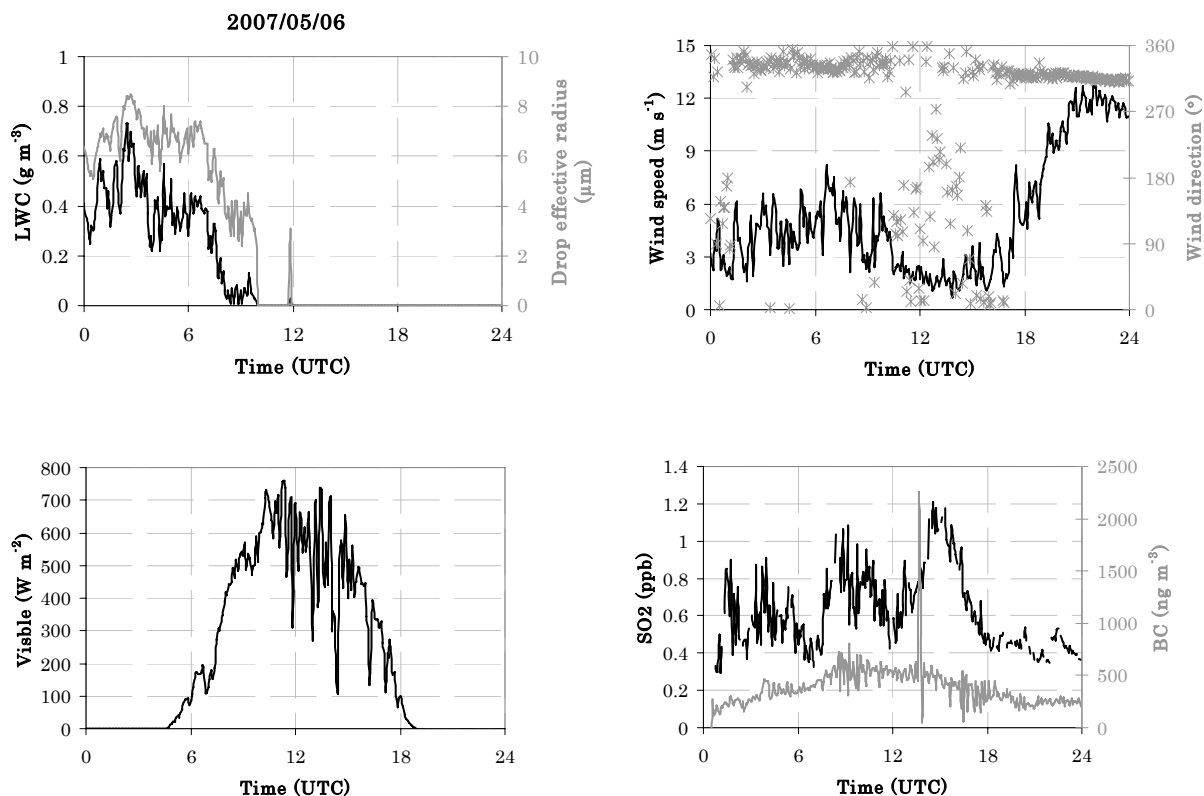


Figure 4.3.3-8 Paramètres mesurés lors de la journée du 06 Mai 2007

L'apparition de ce mode ultrafin autour du nuage est un phénomène assez courant observé au sommet du puy de Dôme, la concentration de ce mode peut être assez différente, de 200 à plus de 2000 $\# \text{ cm}^{-3}$. Les nuages ont donc a priori un rôle important dans la distribution en taille des aérosols, ils sont parfois la source de nouvelles particules que se soit à l'intérieur du nuage lui-même ou à sa limite. Les mécanismes à l'origine de cette formation de particules liée aux nuages sont complexes, et demanderait une étude de processus en atmosphère contrôlée, que nous n'avons pas eu le temps d'aborder dans le cadre de cette thèse.

Nous connaissons à présent l'évolution saisonnière, ainsi que l'influence de certains paramètres sur l'apparition des événements de nucléation au puy de Dôme. Une information également importante concerne l'extension verticale de la nucléation : sommes nous face à un phénomène certes régional (car les événements ont lieu sur plusieurs heures) mais présents uniquement en haute atmosphère, ou inversement uniquement en couche limite ? Nous avons pour étudier cette problématique instrumenté durant une période un deuxième site de mesure situé 660 m et à quelques 12 km du puy de Dôme

4.3.4. Extension verticale de la nucléation

Le site de Opme est situé dans une zone rurale à une dizaine de kilomètres au Sud-Ouest de Clermont-Ferrand (45° 43' 00" N; 3° 5' 30" E), à une altitude de 660 m au dessus de la mer. Il est situé à environ 12 Km du sommet du puy de Dôme. Le CPC 3010 a pu être en fonctionnement sur ce site du 01/08/07 au 25/11/07, le NAIS du 21/09/07 au 12/10/07 et l'AIS du 22/10/07 au 16/01/08. Sur l'ensemble de cette période 6 événements de nucléation de type 4 (croissance continue) ont été observés le même jour à Opme et au puy de Dôme. D'autre part, durant cette période, 3 événements de classe 4 ont été observés à Opme (sans être observés au PDD) et 9 au puy de Dôme (sans être observés à Opme).

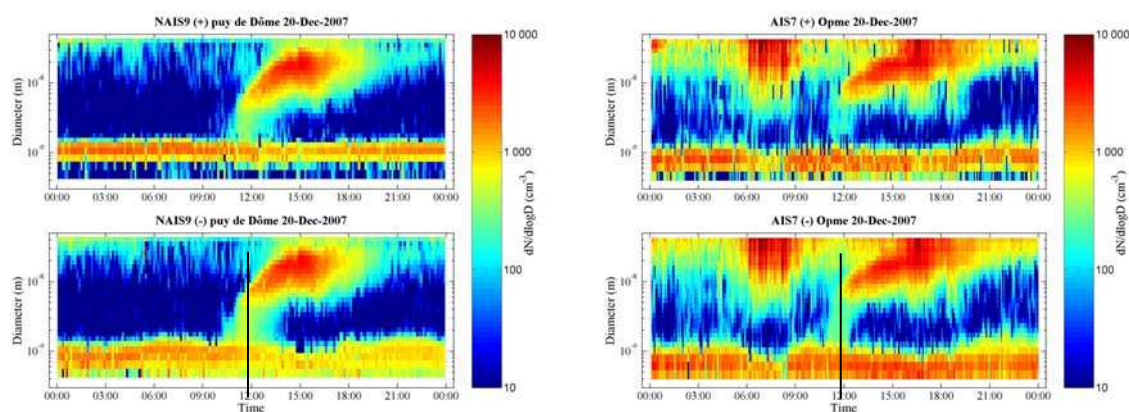


Figure 4.3.4-1 Événements de nucléation observés à Opme et au puy de Dôme en même temps

La figure 4.3.4-1 nous montre un événement de nucléation observé sur les 2 sites le 20 Décembre 2007. Durant cette journée de ciel clair, la température du puy de Dôme ne dépasse pas les 0°C (figure 4.3.4-2). Sur la figure de droite illustrant l'évolution des mesures AIS à Opme, nous voyons superposées à l'événement de nucléation lui-même, deux augmentations de la concentration des ions supérieurs à 10 nm. Ces pics apparaissent entre 6:00-9:00 heures puis entre 16:00-18:00 heures UTC et sont représentatifs d'une pollution locale. La mesure de l'événement de nucléation est simultanée sur les 2 sites. Ceci implique que la même masse d'air est échantillonnée sur les deux sites simultanément, et que la nucléation a lieu sur toute la colonne d'air jusqu'à hauteur du puy de Dôme. Dans ce cas, ce n'est donc pas un phénomène situé à l'interface couche limite/troposphère libre.

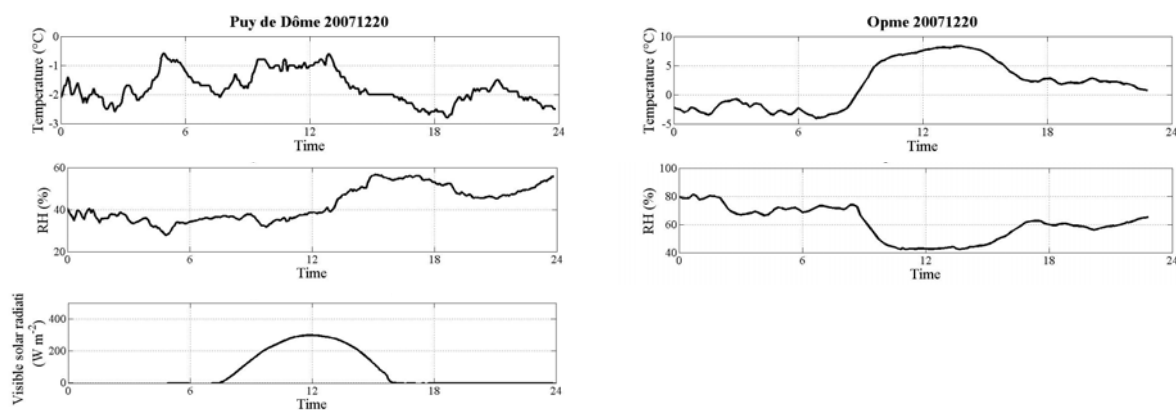


Figure 4.3.4-2 Paramètres météorologiques mesurés au puy de Dôme et à Opme

Les cas pour lesquels un événement de formation de nouvelles particules observé au puy de Dôme est aussi observé à Opme ne sont toutefois pas les plus fréquents, et l'on observe plus souvent des événements au puy de Dôme qui ne sont pas détectés à Opme. On observe sur la totalité de la période de mesure, que les événements de nucléation sont le plus souvent observés au puy de Dôme et non à Opme (9 cas), puis avec une fréquence moindre sur les deux sites simultanément (6 cas), et enfin avec la fréquence la moins élevée à Opme et non au puy de Dôme (3 cas). Ceci nous indique que la nucléation de classe 4 est un phénomène qui ne prend pas toujours source en couche limite, et qui semble être favorisé en haute altitude.

Dans le cas d'une nucléation à haute altitude qui n'est pas amorcée en couche de surface, quelles sont les conditions à l'origine de la nucléation/croissance ? La nucléation a-t-elle lieu dans la troposphère libre, ou a-t-elle lieu au sein de la couche limite en étant favorisée par les conditions de haute couche limite (températures plus basses) ?

Afin de déterminer le découplage éventuel entre le puy de dôme et Opme qui serait induit par le fait que la couche limite n'atteint pas le sommet du puy de Dôme, il nous faut utiliser un traceur conservateur. Nous choisissons de calculer le rapport de mélange à partir des paramètres météorologiques mesurés sur les 2 différents sites. Le rapport de mélange étant la masse de vapeur d'eau associée à l'unité de masse d'air sec, elle est caractéristique d'une masse d'air et doit être constante dans la même masse d'air. La figure 4.3.4-3 présente l'évolution du rapport de mélange pour les 2 sites au cours de la journée du 20/12/2007, pour laquelle la formation de particule a été observée simultanément ce qui indique que la hauteur de couche limite a atteint le puy de Dôme. Pour le puy de Dôme le rapport de mélange est également comparé à la concentration des particules de 10 à 20 nm mesurée par le SMPS.

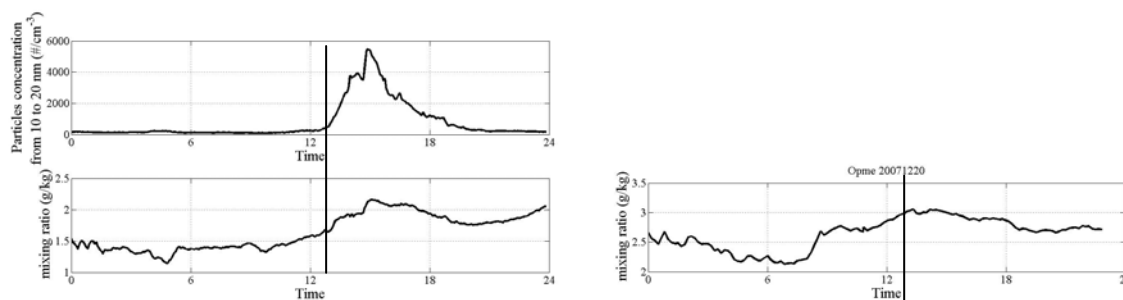


Figure 4.3.4-3 Rapport de mélange sur les 2 sites pour le 20/17/2007 et concentration des particules de 10 à 20 nm au puy de Dôme

Le rapport de mélange sur les 2 sites semble avoir la même tendance de 10 à 20 heures UTC. Toutefois, la valeur du rapport de mélange diffère de 1 g kg^{-1} entre les deux sites. Cela peut toutefois provenir de l'incertitude sur la mesure d'un capteur par rapport à l'autre. Pour répondre à cette question nous avons représenté l'ensemble des valeurs du rapport de mélange sur une année sur les sites de Opme et des Cézeaux, situés dans la couche limite (figure 4.3.4-4). Les Cézeaux sont situés au sud de Clermont-Ferrand, à 394 m au dessus de la mer ($45^{\circ} 45' 52'' \text{ N}$, $3^{\circ} 6' 45'' \text{ E}$). Ces deux sites sont séparés de 6 Km de distance et de 260 m de dénivelé. Dans la figure 4.3.4-4 les rapports de mélange de ces 2 sites sont reportés. Nous remarquons comme attendu une bonne corrélation entre ces deux rapports ($R^2=0,93$).

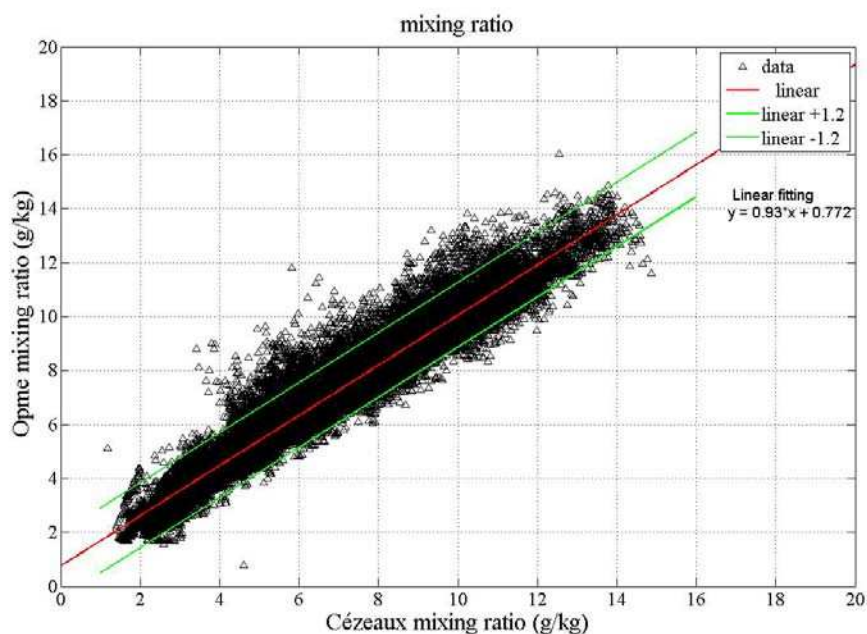


Figure 4.3.4-4 Comparaison des rapports de mélange entre les Cézeaux et Opme

En considérant que ces sites appartiennent la plupart du temps à la couche limite, nous pouvons en déduire l'incertitude du rapport de mélange pour ces deux sites séparés. Dans

notre cas, le rapport de mélange calculé à Opme correspond à celui des Cézeaux avec une variabilité de plus ou moins $1,2 \text{ g kg}^{-1}$. Les rapports de mélange sont également corrélés entre Opme et le Puy de Dôme ce qui indique que les deux sites sont également dans les mêmes masses d'air avec une fréquence élevée. Ceci n'est pas surprenant puisque la modélisation de la hauteur de la couche limite montre que le puy de Dôme est dans la couche limite le jour l'été, et en partie l'automne et le printemps. Nous reportons la variabilité obtenue sur la figure 4.3.4-5, et nous constatons que la variabilité autour de la droite de corrélation est plus importante pour PDD/Opme que pour Cézeaux/Opme.

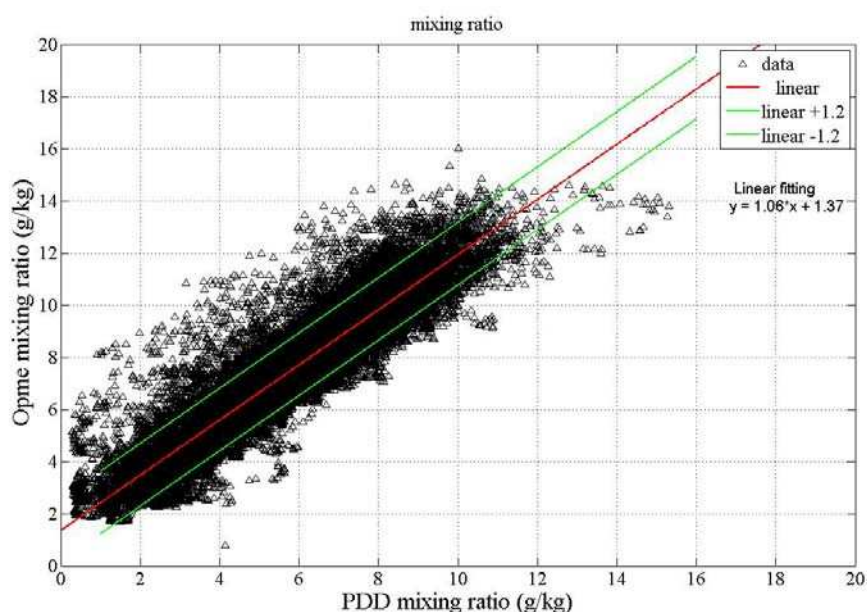


Figure 4.3.4-5 Comparaison des rapports de mélange entre le puy de Dôme et Opme

Ceci confirme le fait que Opme et le puy de Dôme sont moins souvent dans la même masse d'air que Opme et les Cézeaux.

A présent, revenons au cas de nucléation observé en même temps au puy de Dôme et à Opme, le 20/12/2007. Le rapport de mélange au puy de Dôme lors de cet évènement est d'environ 2 g kg^{-1} alors qu'à Opme il est de 3 g kg^{-1} . La valeur de ce rapport de mélange à Opme est donc comprise dans l'incertitude que nous venons de déterminer soit $\pm 1,2 \text{ g kg}^{-1}$. Nous pouvons considérer que le rapport de mélange est un bon traceur pour déterminer si deux sites sont dans la même masse d'air.

Cela est vérifié pour 4 des 6 cas où il y a de la nucléation de type 4 en simultané sur les 2 sites (Tableau 4.3.4-1).

		Nucléation de classe 4		
		Opme	puy de Dôme	Opme et puy de Dôme
Différence des rapports de mélange (Opme – PDD)	<1.2 g kg ⁻¹	0/4	1/14	4/6
	>1.2 g kg ⁻¹	1/4	6/14	1/6
	Inconnue	3/4	7/14	1/6

Tableau 4.3.4-1 Différence des rapports de mélange entre Opme et le puy de Dôme pour les jours de nucléation de classe 4.

En revanche lorsque les événements de nucléation n'ont lieu qu'au sommet du PdD ou qu'à Opme, alors la différence des rapports de mélange dépasse la plupart du temps les 1,2 g kg⁻¹, ce qui indique que la hauteur de la couche limite n'a pas atteint le sommet du puy de Dôme.

Toujours est-il que d'après ces observations nous pouvons penser que ces phénomènes de nucléation semblent avoir une étendue spatiale importante, les 2 sites étant séparés de 12 km horizontalement et de 800 m verticalement. Laakso et al. (2007) ont mesuré, à l'aide d'une plateforme instrumentée à bord d'une montgolfière, l'extension verticale de la nucléation. Sur l'ensemble de leurs mesures, une journée montre que la nucléation peut atteindre jusqu'à environ 700 mètres de hauteur, ceci est lié à la hauteur de la couche de mélange. Les mesures de Laakso et al. ne montrent pas en revanche que la nucléation ait lieu au dessus de la couche de mélange, comme nos mesures le suggèrent. Il faut prendre en considération le fait que l'étude de Laakso et al. Porte sur quelques vols alors que les mesures menées sur le puy de Dôme/Opme s'étendent sur plusieurs semaines.

Nous avons vu dans ce chapitre que les événements de nucléation observés au puy de Dôme semblent être liés à la présence de nuages, mais aussi à l'altitude. Le puy de Dôme est une station d'altitude qui est souvent en couche limite et l'on peut se demander ce qu'il en est à plus haute altitude. Nous allons dans le chapitre suivant nous intéresser aux résultats de mesures de spectres dimensionnels d'aérosol effectuées à 5079 m.

5. Analyse des propriétés de l'aérosol, observatoire ABC-Pyr, Népal

Ce chapitre s'intéresse à la station que nous avons mise en place en collaboration avec l'ISAC (Bologne, Italie) au pied de l'Everest, dans la vallée de Khumbu, 5079 m. Cette station de mesure a pour but d'enquêter sur les changements environnementaux naturels et causés par l'Homme à différentes échelles (locale, régionale et mondiale). Elle est équipée de manière à donner des informations sur les propriétés chimiques, physiques et optiques des aérosols. L'ozone, les halocarbones ainsi que les paramètres météorologiques sont également mesurés à la station ABC Pyramide.

Dans un premier temps, cette section nous donnera les résultats obtenus sur les 6 premiers mois. Les mesures de l'ozone, des halocarbones et des propriétés des aérosols seront présentées.

Dans un deuxième temps, une analyse des spectres dimensionnels et plus particulièrement sur l'apparition d'un mode ultrafin de particules sera approfondie.

Nous avons à disposition un ensemble de données unique, la station ABC Pyramide étant la seule station à effectuer des mesures en continu à une telle altitude.

L'article publié dans Science of the Total Environment fait part des premiers résultats obtenus à partir de 6 mois de mesures. Ces mesures fournissent des données sur la composition de l'atmosphère typique de la région de l'Himalaya entre l'Inde et la Chine. Elles nous permettent de faire des enquêtes sur les principales différences et similitudes entre les saisons de la mousson et de la pré-mousson.

5.1. 1^{er} résultat obtenu à la station ABC-Pyr, article publié dans Science of the total environment (Bonasoni et al., 2008)

The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements

P. Bonasoni¹, P. Laj², F. Angelini¹, J. Arduini³, U. Bonafè¹, F. Calzolari¹, P. Cristofanelli¹, S. Decesari¹, MC. Facchini¹, S. Fuzzi¹, GP. Gobbi¹, M. Maione³, A. Marinoni¹, A. Petzold⁴, F. Roccato¹, J.-C. Roger², K. Sellegri², M. Sprenger⁵, H. Venzac², GP. Verza⁶, P. Villani², and E. Vuillermoz⁶

¹. CNR - Institute for Atmospheric Sciences and Climate, Bologna, Italy

². CNRS - Université Blaise Pascal, Aubière Cedex, France

³. Urbino University, Department of Environmental Science, Urbino, Italy

⁴. DLR – Institute of Atmospheric Physics, Wessling, Germany

⁵. ETHZ - Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland

⁶. EV-K2-CNR Committee, Bergamo, Italy

Science of the total environment; 391 (2008) 252 – 261

Abstract

In this work we present the new *ABC-Pyramid* Atmospheric Research Observatory (Nepal, 27.95 N, 86.82 E) located in the Himalayas, specifically in the Khumbu valley at 5,079 m a.s.l. This measurement station has been set up with the aim of investigating natural and human-induced environmental changes at different scales (local, regional and global). After an accurate instrumental set-up at ISAC-CNR in Bologna (Italy) in autumn 2005, the *ABC-Pyramid* Observatory for aerosol (physical, chemical and optical properties) and trace gas measurements (ozone and climate altering halocarbons) was installed in the high Khumbu valley in February 2006. Since March 2006, continuous measurements of aerosol particles (optical and physical properties), ozone (O₃) and meteorological parameters as well as weekly samplings of particulate matter (for chemical analyses) and grab air samples for the determination of 27 halocarbons, have been carried out. These measurements provide data on the typical atmospheric composition of the Himalayan area between India and China and make investigations of the principal differences and similarities between the monsoon and pre-monsoon seasons possible. The study is carried out within the framework of the Ev-K2-CNR “SHARE-Asia” (Stations at High Altitude for Research on the Environment in Asia) and UNEP - “ABC” (Atmospheric Brown Clouds) projects. With the name of “Nepal Climate Observatory – Pyramid” the station is now part of the Observatory program of the ABC project.

1. Introduction

Monitoring the modifications of atmospheric composition at high altitudes can play a relevant role in the climate change studies. This happens through the detection of a wide range of phenomena, including changes in the average concentrations, variability and seasonality of atmospheric compounds as well as possible variations in the impact from pollution hot-spots (Baltensperger et al., 1997, Bonasoni et al., 2004, Cristofanelli et al. 2007, GTOS, 1999; Hinz et al., 2005, Lee et al., 2007, Reimann et al., this issue, Zanis et al., 2000). As a matter of fact, high mountain stations, located far from direct anthropogenic emissions, are ideal sites for monitoring the atmospheric background conditions. The monitoring of anthropogenic and pollutant compounds (e.g. O₃, NO_x, CO, CFCs, halons, HCFCs, aerosol, etc.) at these stations can provide reliable information on pollution levels in the free troposphere, which is known to be affected by horizontal and vertical transport of polluted air masses (Henne et al., 2004; O'Connor et al., 2004; Trickl et al., 2003). Furthermore, the Himalayan ridge is located between China and India, two of the most rapidly developing countries and thus primary sources of pollution on a global scale (Ramanathan et al., 2006). In this region, the so-called "Asian Brown Cloud" (Ramanathan and Crutzen, 2003; UNEP & C4, 2002), a 3 km thick brownish layer of pollutants, has been seen extending from the Indian Ocean to the Himalayan range. This phenomenon strongly impacts air quality, visibility and the energy budget of the atmosphere over the entire sub-continental area (Fig. 1). Recently, Lau et al. (2006) have demonstrated that absorbing aerosols (dust and black carbon), may intensify the Indian monsoon by changing the thermal stratification of the atmosphere through the so-called "Elevated Heat-Pump" effect. Beside gaseous pollutants (O₃, organic trace gases), the haze principally consists of pollutant particles emitted by fossil fuel and biomass burning being composed of nitrate, sulphate, organic and black carbon (Chung and Ramanathan (2006), Ramana and Ramanathan (2006), Ramanathan and Ramana, (2003), UNEP & C4 (2002)).

Aerosols have recently received attention given their role in many climate and environmental processes (Andreae and Crutzen, 1997; IPCC, 2007, Ramanathan and Crutzen, 2003). Understanding the chemical and physical properties of background aerosols is useful for determining source regions, elucidating the mechanism of long-range transport of anthropogenic pollutants and validating both regional and global atmospheric models (Cong et al., 2007, Ramanathan et al., 2006), e.g. *MACR – Monte Carlo Aerosol - Cloud Radiation*

Model (Chung et al., 2005), *STEM - Sulfur Transport and dEposition Model* (Tang et al., 2004). On the other hand, tropospheric O₃ is one of the most important trace gases with regard to regional air quality, atmospheric chemistry and climate change. It regulates the oxidative capacity of the atmosphere and it is also an effective greenhouse gas, particularly in the middle and upper troposphere, thus directly contributing to global warming (Derwent et al., 2002; Forster et al., 2007). Halocarbons are recognised to be anthropogenic compounds of great environmental concern. In fact, being powerful greenhouse gases capable of absorbing long-wave radiation re-emitted by the earth's surface, they contribute directly to surface climate change. Another way in which halocarbons containing chlorine and bromine affect climate is via O₃ layer depletion which has an indirect effect on temperature.

Installation of a high altitude monitoring station in the Himalayas, named *ABC-Pyramid* and part of the Ev-K2-CNR "SHARE-Asia" (Stations at High Altitude for Research on the Environment) and UNEP "ABC" (Atmospheric Brown Clouds) projects, was deemed essential to obtain otherwise lacking information on the atmospheric background conditions of this region. The station was equipped to perform continuous measurements of chemical (organic and inorganic, soluble and insoluble), physical (mass and number size distribution) and optical (absorption and scattering coefficients) properties of aerosol. Surface O₃ and climate altering halocarbon concentrations are also measured at *ABC-Pyramid*. Aerosol sunphotometry studies are carried out as well within the AERONET (AERosol RObotic NETwork) program.

The aim of these observations is to increase knowledge on: i) how the physical, chemical, and optical properties of aerosols change over the high Himalayas with season and air mass origins; ii) how aerosol size and light scattering change during pollution and dust transport episodes; iii) how much stratospheric intrusions, long-range transport of polluted air masses and regional pollution episodes contribute to O₃ concentrations in the free troposphere; iv) how the concentrations of climate-altering halocarbons change over time (long term monitoring).

Controlled by a remote satellite connection and designed to operate over the long term and in extremely adverse weather conditions, this station is a unique source of data. In this paper, the first-six months' results concerning aerosol properties, surface O₃ and halocarbons will be presented.

2. The measurement site and the ABC-Pyramid Observatory

The ABC-Pyramid Observatory (Nepal, 27.95N, 86.82E, 5079 m a.s.l.) is located in the southern Himalayan region (Fig.1) at the confluence of the secondary valley of Lobuche (oriented NNW-SSE) and the main Khumbu Valley. The *ABC-Pyramid* Observatory was placed on the top of a hill not far (200 m) from the Pyramid International Laboratory/Observatory, a multi-disciplinary high altitude research centre founded by the Ev-K2-CNR Committee and the Nepal Academy of Science and Technology in 1990.



Article 3 Figure 1. Location of the *ABC-Pyramid* Atmospheric Research Observatory (Nepal, 27.95N, 86.82E, 5079 m a.s.l.) and the Asian Brown Cloud extension over the South East Asia (image acquired by MODIS/Terra satellite on December 4, 2001)

In autumn 2005, a careful test run of the instruments and the remote communication system was carried out at ISAC-CNR in Bologna (Italy) where the entire station was assembled and observed for one month before being shipped to Nepal (Bonasoni et al., 2006).

The instrument setup was defined in accordance with the “ABC” project standards (Ramanathan et al., 2006). The station instruments are:

a) a Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP 5012, Thermo Electron Corporation) which measures aerosol light absorption at 670 nm. Black carbon concentration can be calculated using a coefficient found by Petzold et al. (2002): 6.6 g m^{-2} ;

b) a Differential/Scanning Mobility Particle Sizer (DMPS/SMPS) to determine the aerosol size distribution from 10 to 500 nm;

c) an optical particle counter (GRIMM#190) to complete the aerosol size distribution with accumulation and coarse particles up to $32 \mu\text{m}$ in diameter. Assuming a spherical shape for aerosol particles, this instrument makes it possible to evaluate the mass of particle matter with aerodynamic diameters smaller than 1, 2.5 and $10 \mu\text{m}$ (respectively: PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) from particle counts, using the custom suggested value of 1.66 g cm^{-3} for average aerosol density;

d) an integrating nephelometer (TSI 3563) to determine aerosol total and back scattering coefficients at three wavelengths (450, 550 and 700 nm);

e) a surface O₃ analyser (Thermo Electron Corporation, 49C U.V.photometric gas analyzer);

f) a sun photometer (Cimel CE 318). It is an automatic sun-tracking and sky radiometer for measuring the aerosol optical depth at 8 wavelengths between 340 and 1020 nm. This instrument is part of the AERONET project, registered as number 367. Both sunphotometer data and specifications can be downloaded from the AERONET web site (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>, station EVK2-CNR).

g) a high volume aerosol sampler (500 L min^{-1}), operated twice a week for chemical analyses;

h) a “clean” sampling device to collect grab air samples for halocarbons analyses;

i) a VAISALA WXT510 meteorological unit, measuring temperature, pressure, relative humidity, rain, wind intensity and direction.

All the instrumentation is housed in a wood and aluminium shelter consisting of two rooms, one for the instruments and a smaller one where batteries for the power supply are stored. The power needed to carry out the experimental activity ($\sim 3 \text{ kW}$) is provided by 96 photovoltaic panels with 120 electric storage cells. In order to avoid tension jolts, inverter devices ensure a stabilized current. In the case of (infrequent) insufficient power being

supplied by the photovoltaic panels, additional energy is provided by the Pyramid electric system (photovoltaic panels and an electric generator).

Through the aluminium roof, four sampling lines allow sampling gas and aerosol particles:

- i) a PM1 Digital head for nephelometer and DMPS/SMPS instruments (flow rate $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$),
- ii) a TSP (Total Suspended Particle) head for the optical particle counter having specific probes with a sensor for temperature and relative humidity (0.3 l min^{-1}),
- iii) a PM1 head for non continuous high volume aerosol sampling (500 l min^{-1}),
- iv) a second TSP head ($15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) for O₃ and black carbon measurements.

A satellite connection makes remote control of the devices and instrumentation possible so that operating instruments can be directly accessed from ISAC-CNR (Bologna, Italy) and OPGC-CNRS (Clermont-Ferrand, France). The *ABC-Pyramid* is connected via coupled optical fibre with the Pyramid Laboratory/Observatory and, to ensure permanent connections between *ABC-Pyramid* and the main laboratory, there are also two back-up connections, one of coupled optical fibre and another using wireless technology. Data recorded at Pyramid Laboratory/Observatory server are transferred via satellite to ISAC-CNR, where another server automatically downloads data. Data are then systematically checked using QA/QC procedures. The *ABC-Pyramid* meteorological and atmospheric compound data are plotted in real time along with air mass trajectory forecasts on the web site <http://evk2.isac.cnr.it/realtime.html>. Twenty-seven three-dimensional backward trajectories are calculated daily for the *ABC-Pyramid* site in order to forecast the origin of air masses reaching the measurement site. To avoid the introduction of excessive errors in computation, each forecasted back-trajectory has a time length of 5 days. The wind fields for these Lagrangian forecasts are based on the operational daily ECMWF forecast, and the LAGRANTO (LAGRANGian ANALysis TOol) model (Wernli and Davies, 1997) is used to calculate the back-trajectories.

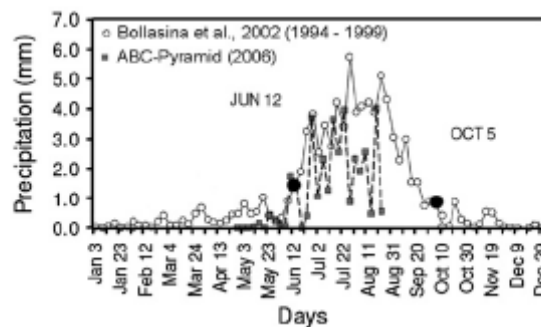
Quality control for instrumentation and data are continuously performed according to EUSAAR (<http://www.eusaar.net/>; for aerosol measurements) and GAW (<http://gaw.kishou.go.jp/>; for surface O₃ measurements) procedures. For halocarbons, calibration of the instruments is conducted using the working standards linked to the AGAGE network calibration scales SIO-98 (Scripps Institution of Oceanography) and UB-98 (University of Bristol) (<http://agage.eas.gatech.edu/>).

3 First measurements and preliminary results

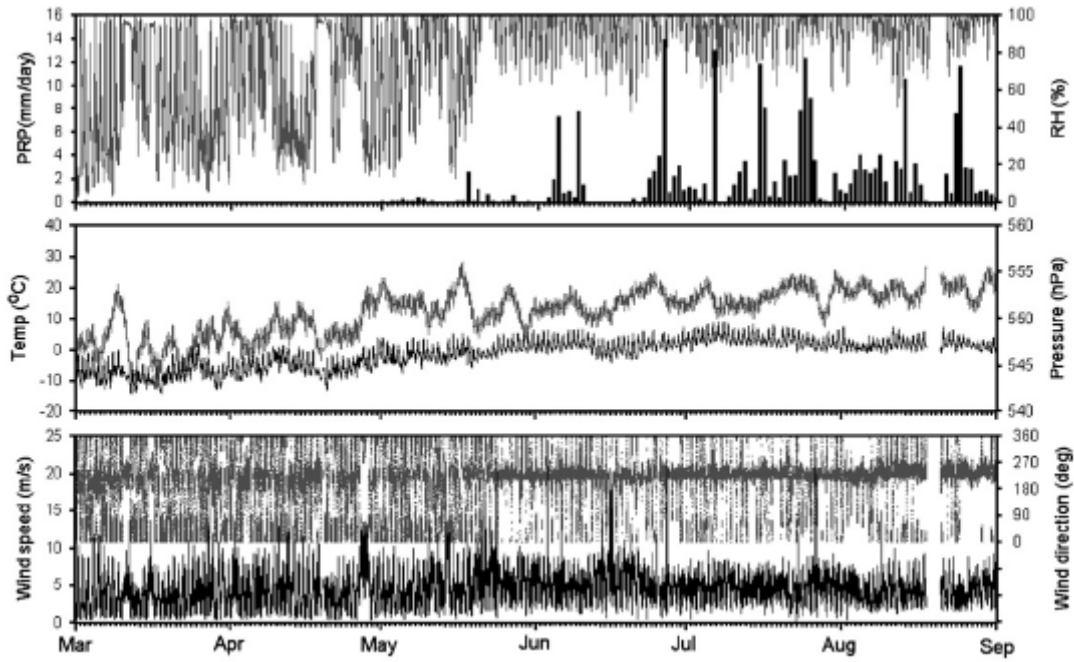
Continuous measurements began at *ABC-Pyramid* Observatory in March 2006, following careful installation of the instrumentation. Here we focus on the measurements of aerosol, ozone 170 and greenhouse gases, while the analysis of the aerosol chemical composition will be presented in a future publication. These measurements have made it possible to characterize meteorology and air quality at a high Himalayan site over two well defined periods: pre-monsoon and monsoon seasons.

3.1 Meteorological characterisation of pre-monsoon and monsoon seasons

At the Pyramid Laboratory/Observatory site, pre-monsoon and monsoon periods have been studied by Bollasina et al. (2002) using daily precipitation data from a six-year analysis (1994-1999). According to this study, June 12 was considered the mean onset of the summer monsoon precipitation. Our rainfall data analyses showed a similar onset date at the *ABC-Pyramid* (Fig. 2). Analysis of the local humidity and wind regime showed an abrupt change at the end of May (Fig. 3), indicating a time lag between the change of the mountain weather system and the onset of precipitation (Ueno et al., 2007). We thus define the period “March - end of May” as pre-monsoon, and the period “end of May – September” as monsoon season.



Article 3 Figure 2. Seasonal behaviour of the 5-day centred means of daily total precipitation averaged over 1994 - 1999 (white circles, adapted from Bollasina et al., 2002) and as calculated for 2006 at the *ABC-Pyramid* Observatory (grey squares). Black circles denote the mean onset (June 12) and decay (October 5) of the summer monsoon as deduced by Bollasina et al. (2002).



Article 3 Figure 3. Meteorological parameter variations (30-minute average) during March to August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory. Precipitation and relative humidity (upper), temperature and pressure (centre), wind speed and direction (lower). Grey dots are scaled on the right axis, the black-ones on the left axis.

The atmospheric pressure behaviour was characterised by higher values during the monsoon (average value of 552 hPa) and lower values during the pre-monsoon period (average value: 549 hPa). Pressure showed a much greater variability during pre-monsoon (Fig. 3) with some rapid variations recorded in connection with the passage of synoptic disturbances favouring a noticeable change of local air mass composition. The temperature behaviour also differs in the two seasons (Fig. 3): the pre-monsoon season is characterised by lower temperature values (-5.2°C) and higher diurnal variations (4.5°C) than those recorded during the monsoon period (1.9°C , diurnal variation 3.5°C). The lower diurnal variation characterizing the summer monsoon temperature (Fig. 3) was due to the frequently cloudy conditions occurring at the measurement site (Bollasina et al., 2002). During the pre-monsoon period, a valley wind (average intensity: 5.3 m/s) from S-SW prevailed during day-time, and a weaker mountain breeze (average wind intensity: 2.5 m/s) from N-NW prevailed during the night. From the monsoon onset and for its duration, a prevailing valley wind was observed during the entire day, characterized by a weaker intensity during the night (Fig. 3). In the same period, the behaviour of relative humidity (Fig. 3) also shifted from a mean value of 63% (pre-monsoon) to 95% (monsoon). During pre-monsoon, relative humidity values decreased to a small percent while, during the summer monsoon, they rarely drop below 70%, as shown in Table 1.

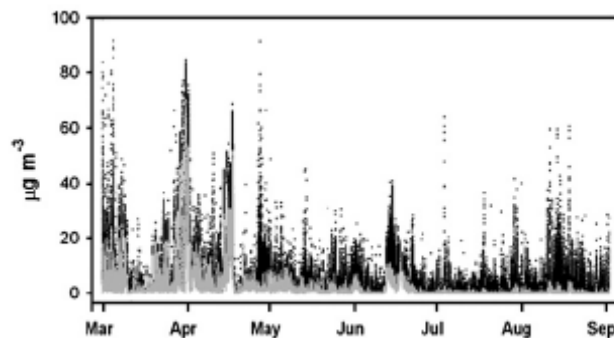
Table 1 – Statistics of meteorological parameters at the ABC-Pyramid Observatory for the pre-monsoon and monsoon periods

ABC-Pyramid station		Pre-monsoon				Monsoon			
		Min	Max	Mean	1 σ	Min	Max	Mean	1 σ
Meteorological parameters	Relative humidity (%)	2.5	100	63	29	48	100	95	7
	Precipitation (mm/day)	0	2.55	0.05	0.29	0	13.8	2.14	3.16
	Pressure (hPa)	542	556	549	2.4	547	556	552	1.4
	Temperature (°C)	-14.4	+5.3	-5.2	3.5	-4.2	8.9	1.9	2.0
	Wind direction (sectors)	North-North west (night time)				South west			
		South west (day time)							
	Wind intensity (m/s)	0.3	21.5	4.1	2.4	0.3	24.4	4.8	1.8

Article 3 Table 1. Statistics of meteorological parameters at the ABC-Pyramid Observatory for the premonsoon and monsoon periods.

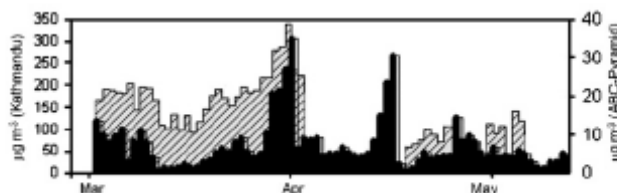
3.2 Aerosol particle characterisation

PM1 behaved differently in the pre-monsoon and the monsoon seasons, as clearly shown in Fig. 4. The pre-monsoon period was characterised by very high variations during March and April (maximum minute values above $80 \mu\text{g m}^{-3}$, with an average of $5.4 \mu\text{g m}^{-3}$). The monsoon season showed much lower PM1 concentrations and variability (minute values reaching $10 \mu\text{g m}^{-3}$ with an average $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$). Usually PM10 did not show large differences between the two seasons (Fig. 4), suggesting that local sources can be important for coarse particles. Indeed, coarse particle concentrations often showed a diurnal cycle linked to wind direction (S-SW), with a maximum in the early afternoon, suggesting that re-suspension of soil dust could trigger the enhancement of PM10 levels. On the other hand, in other periods the coarse particle concentrations stayed constantly high for more days, suggesting a contribution of dust from remote sources (e.g. desert areas).


Article 3 Figure 4. PM10 (black dots) and PM1 (grey dots) 1-minute average concentrations during March - August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory.

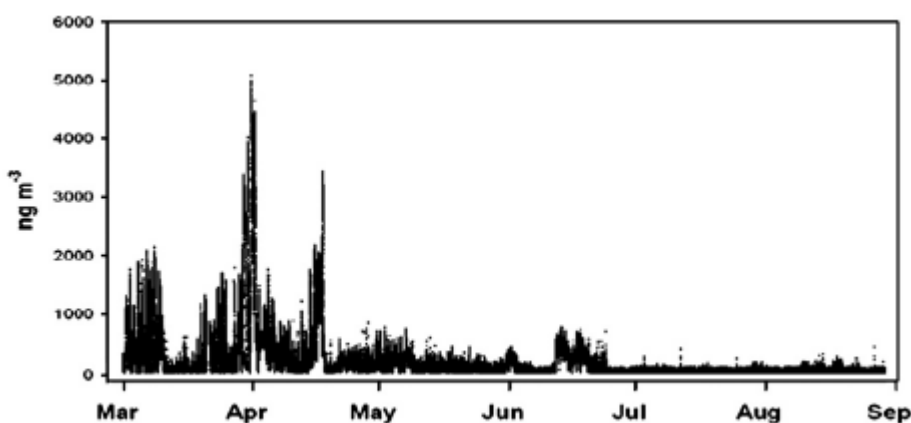
During the pre-monsoon season, PM1 accounts on average for 70% of PM10, while in the monsoon season it accounts only for 40%. This suggests that during the pre-monsoon period anthropogenic pollution can also affect the highest peaks in the Himalayan range. In fact, in this season, the behaviour of aerosol concentrations at the measurement site seems

quite similar to the behaviour of aerosol concentrations recorded in the urban area of Kathmandu (400 km away), as shown in Figure 5 (daily averaged values, data provided by Nepalese Ministry of Population and Environment). Moreover, the high concentration of aerosol (mass and number) is frequently associated with high concentrations of black carbon and O_3 , thus suggesting a strong influence of pollutant transport.



Article 3 Figure 5. PM10 daily averaged values measured at the *ABC-Pyramid* Observatory (black) and in Kathmandu-Thamel site (grey; data provided by the Nepalese Ministry for Population and Environment).

The concentration of black carbon shows a very similar time trend to that of PM1, showing large variations in the pre-monsoon season (maximum minute values higher than 5000 ng m^{-3}) and low levels during the summer monsoon (Figure 6). The average black carbon concentration during the pre-monsoon season was $468 \pm 651 \text{ ng m}^{-3}$ (± 1 standard deviation) while in the monsoon season it was $69 \pm 60 \text{ ng m}^{-3}$. A comparison of black carbon concentrations with fine particle mass (PM1) shows a significant correlation for the pre-monsoon ($R^2 = 0.89$) and an averaged contribution of carbonaceous absorbing material to the PM1 of 9%. The correlation coefficient for the monsoon was $R^2 = 0.94$; nevertheless, due to the very low monsoon PM1 values and the presence of very few (strong) pollution events, this latter coefficient should be taken with caution. In fact, by excluding the two strongest June pollution events, the monsoon correlation coefficient decreased to $R^2 = 0.66$.



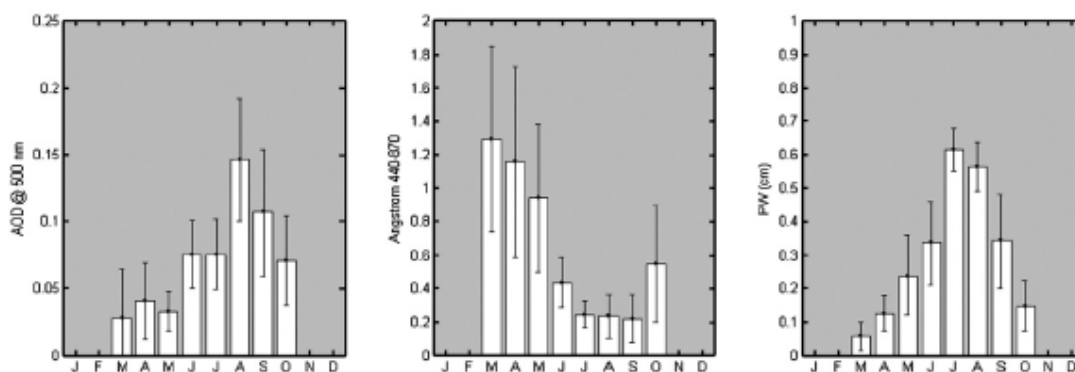
Article 3 Figure 6. Black carbon 1-minute average concentrations during March - August 2006 at the *ABC-Pyramid* Observatory.

The number of particles with mobility diameter between 10 and 500 nm did not show any difference between the two seasons investigated. This number (on minute average) ranged from low values to 12000 cm^{-3} , with an average of $878 \pm 963 \text{ cm}^{-3}$ and a large variability. Very high particle concentrations were observed also when “clean” air masses (characterized by low black carbon concentrations and low relative humidity values) affected the measurement site. In this case, the observed particle concentration increases were associated with bursts of ultrafine particles. This indicates that even if the transport of anthropogenic aerosols and mineral dust appeared as the main process controlling the aerosol mass, the aerosol number concentration was influenced by additional mechanisms, yet to be fully understood. One hypothesis is that the mixing of air masses characterized by different gas, aerosol and water vapour concentrations can promote new-particle formation processes at the measurement site.

3.3 Aerosol Optical Depth

The Cimel sunphotometer provides a characterization of the optical and microphysical properties of the aerosols in the air column above the station. These measurements make it possible to monitor the time evolution of the aerosol optical depth (AOD) at eight wavelengths, plus other properties, such as single scattering albedo (SSA, fundamental in computing the aerosol effects on solar radiation), particle size distribution (SD, used in assessing the effects on formation and lifetime of water vapour clouds) and refractive index (Holben et al. 1998). Total precipitable water (PW) is also measured by the instrument channel at 940 nm. These observations can be performed only in sunny conditions.

The Ev-K2-CNR Cimel measurements collected in these first eight months of operation are summarized in Figure 7. Here, monthly means of the 500nm AOD, the precipitable water, and the 440-870 nm Angstrom coefficient (representing the spectral dependence of AOD) are reported. The Angstrom coefficient is larger than one (about 1.8-2) for fine, submicron-sized particles (typical of pollution), while dropping well below one for supermicron-sized ones (typical of natural particles).



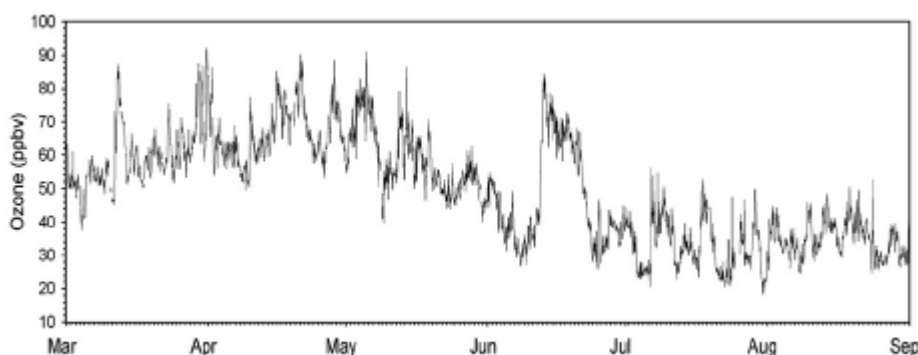
Article 3 Figure 7. Monthly averages (white columns) and standard deviations (black lines) of aerosol optical depth at 500 nm (AOD, left), 440-870 nm Angstrom coefficient (Angstrom, centre) and precipitable water (PW, right) measured at the AERONET *ABC-Pyramid* Observatory station of EV-K2-CNR, in the period March-October, 2006.

On the basis of Figure 7, we can make the following observations: 1) low and dropping Angstrom coefficients show that coarse particles ($D > 1\mu\text{m}$) increasingly dominated the AOD from April until August, while fine particles starting increasing after that time; and 2) maximum AOD is observed in summer. These points possibly indicate that monsoon-driven cleansing of the atmosphere at pollution sources leaves locally re-suspended natural (i.e. coarse) particles which dominate the AOD at the *ABC-Pyramid* site during the wet season. Finally, it is interesting to note how the monsoon season leads to an increase of about one order of magnitude in precipitable water.

3.4 Surface O_3

O_3 concentrations (average value: 50 ± 15 ppbv) exhibited a clear seasonal cycle (Fig. 8) with high values during the pre-monsoon (average value: 63 ± 9 ppbv) and lower values during the monsoon period (average value: 39 ± 11 ppbv). As suggested by LAGRANTO back-trajectories, the high pre-monsoon O_3 concentrations were probably related with continental outflow of Eurasia and with UT/LS transport (Akimoto et al., 2007; Pochanart et al., 2004). The low values registered during the monsoon season were due to cleaner SW winds from the Arabian Sea transporting air masses poor in O_3 (Chand and Lal, 2004; Naja et al., 2003). In fact, low O_3 concentrations have been found over the Indian Ocean due to the lifting of air masses from the tropical marine boundary layer (Taupin et al., 1999). No O_3 diurnal cycle was recorded on average at *ABC-Pyramid*, indicating that there were no persistent local sources and sinks for this atmospheric compound. However, in several days of the pre-monsoon season, the O_3 concentrations did exhibit a clear diurnal behaviour with high values in the afternoon due to the transport of polluted air masses by valley breezes,

suggesting that vertical transport phenomena affected the O₃ at this high mountain site in specific periods.



Article 3 Figure 8. Ozone 30-minute average concentrations during March-August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory.

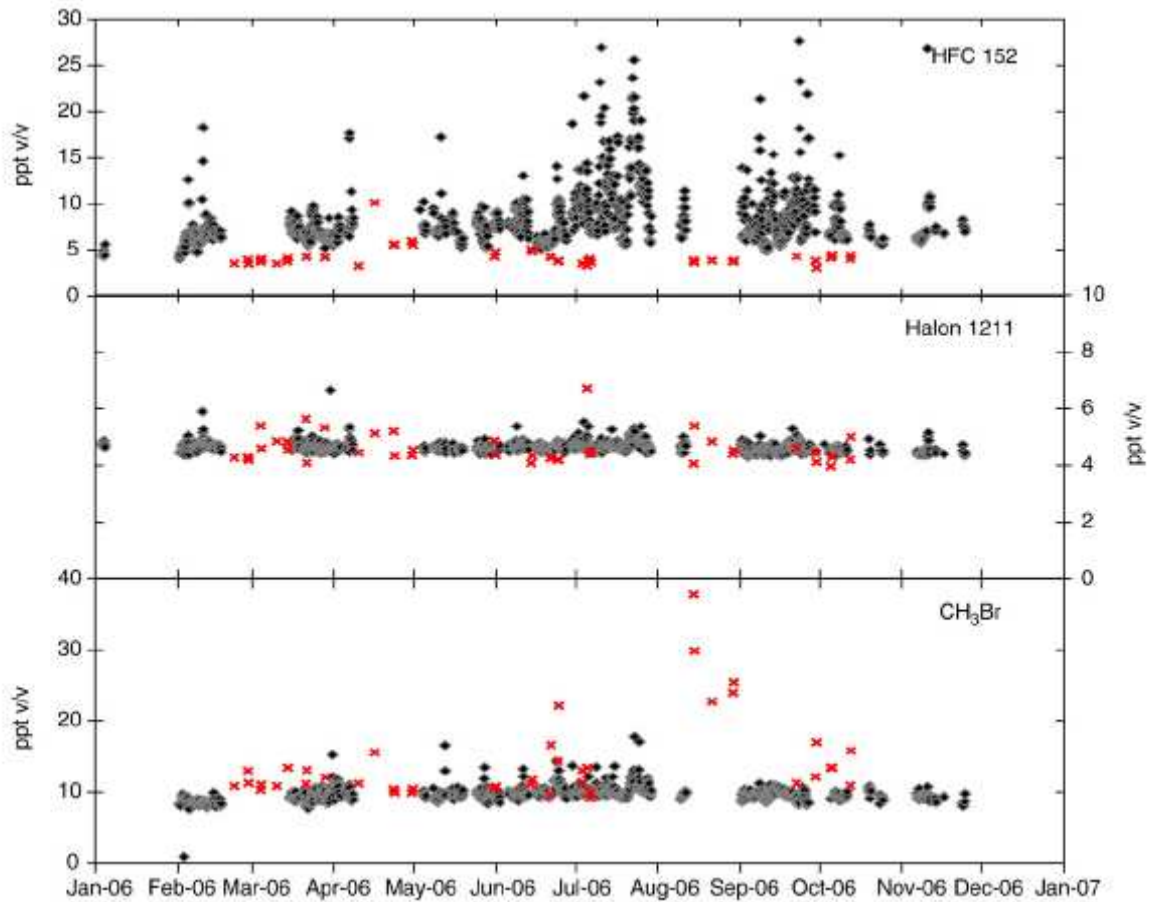
High O₃ concentrations recorded on different time-scales from a few hours to a few days are probably related to stratospheric intrusion events or to polluted air masses coming from South Asia. In fact, one of the highest O₃ events (87 ppbv) was recorded on March 11-12, 2006 (Fig. 8), when the atmospheric pressure dropped to 542 hPa (the lowest value ever recorded since the start of monitoring activity, see Fig. 3). Such an increase is associated with a strong and fast decrease of aerosols (black carbon, ultrafine particles, PM₁, PM_{2.5}) thus revealing the occurrence of clean and relatively dry (relative humidity down to 50%) air masses at the measurement site. The analysis of wind at 300 hPa (not shown), revealed a trough moving (and finally dissipating) eastward over the measurement site, from March 11 to 12, 2006. Since this synoptic feature in the Himalayan area can be often related with tropopause folding (Moore and Semple, 2004), these high O₃ values and very low aerosol concentrations could be assigned to the transport of air masses from the upper troposphere/lower stratosphere to the measurement site.

Polluted air masses can also contribute to considerable increases in the O₃ concentration at the ABC-Pyramid site during pre-monsoon and monsoon seasons. During this last period, in mid June, an air mass with a large burden of dust mixed with pollution blew through the Indus Valley, along the border between Pakistan and India to the edge of the Himalayas. The polluted air mass reached the Khumbu valley and the ABC-Pyramid site between June 12 and 22, simultaneous with a break in precipitation (Fig. 3, upper plate). Very high O₃ concentrations for the season (June 12-22 O₃ mean value = 64 ppbv, Monsoon mean value = 39 ppbv) were recorded at the measurement site. These high O₃ levels, together with high PM₁₀ (12 µg m⁻³ on average) and black carbon (306 ng m⁻³ on average) values

suggested that long-lasting pollution events can affected the high Himalayan mountains also during the monsoon season.

3.5 Halogenated Compounds

Flask samples are collected and then analysed by off-line GC-MS for the determination of 27 climate altering gases, like CFCs, Halons, HCFCs, HFCs, chlorinated solvents, and methyl halides. Calibration is reported to the SIO-98 and UB-98 scales (Maione et al., 2004). In this preliminary phase, flask samples were collected once a week at two different times on the same day, in order to verify whether changes in local circulation could affect the halocarbons' mixing ratios. Furthermore, values measured in the Himalayan samples have been compared with time series available at the Italian "O. Vittori" Mt. Cimone station, which is representative of the continental Europe free troposphere. Preliminary results are the following: i) for the more recently introduced hydrofluorocarbons (HFCs) Kyoto gases, mixing ratios measured at the Himalayan site were below the European baseline with no high concentration peaks (except in one case) which, on the contrary, are commonly detected at Mt. Cimone (Fig. 9, upper plate); ii) mixing ratios of the well mixed Montreal gases (i.e. CFCs, halons and methyl chloroform) were similar at the two sites (Fig. 9, middle plate); iii) the methyl halides, like methyl chloride and methyl bromide which are also emitted by biomass burning, oceans and marshland, were frequently higher in the Himalayan samples particularly in the monsoon period (Fig. 9, bottom plate); iv) changes in local circulation did not seem to affect concentrations measured, whereas a probable episode of long range transport of polluted air masses occurred on April 17, 2006 when a significant increase in the mixing ratio of all the HFCs was observed.



Article 3 Figure 9. Mixing ratios for selected halogenated gases (HFC 152 for Kyoto gases, halon 1211 for Montreal gases and CH₃Br for methyl halides) recorded in the period February - August 2006 at the Himalayan site (crosses, *ABC-Pyramid* Observatory) compared with those recorded in a European Continental site (circles, *O. Vittori* Mt. Cimone station).

4 Conclusions

In February 2006, a new high mountain station for atmospheric and climate studies was installed in the Himalayan Khumbu valley at 5,079 m a.s.l. (Nepal, 27.95 N, 86.82 E). The *ABCPyramid* Observatory, developed in the framework of the Ev-K2-CNR “SHARE-Asia” (Stations at High Altitude for Research on the Environment in Asia) project is also part of the UNEP – “ABC” (Atmospheric Brown Clouds) observatory program, with the name of “Nepal Climate Observatory - Pyramid”. After a careful test installation of instruments at ISAC-CNR in Bologna (Italy) in autumn 2005, continuous measurements of aerosol particles (optical and physical properties), O₃ and meteorological parameters as well as weekly samplings of particulate matter (for chemical analyses) and grab air samples (for the

determination of 27 halocarbons) in Nepal began in March, 2006. In this work we present the first six months of results.

The background atmospheric conditions were characterised by low black carbon (some tenths of ng m^{-3}) and aerosol number concentrations (less than $300 \text{ particles cm}^{-3}$), a low aerosol mass (PM10 smaller than $1 \mu\text{g m}^{-3}$), a high PM1/PM10 ratio (0.75) as well as an average aerosol size distribution with a principal mode in the Aitken range. In agreement with the sunphotometer measurements, the aerosol mass at the *ABC-Pyramid* Observatory was strongly affected by the presence of large particles, due to both dust transport and local particles re-suspension. Coarse particles dominated the AOD from April until August, with a maximum in summer, while fine particles started to increase at the end of the monsoon season.

The surface O_3 behaviour (average value 50 ppbv) is typical for the representative background conditions and on average no diurnal cycle was evident. Several high O_3 concentrations were recorded on different time scales probably due to the influence of stratospheric and/or polluted air mass transport. The well mixed fully halogenated gases had concentration levels similar to the global baseline. The HFCs were characterized by concentrations lower than the European continental baseline conditions while, on the contrary, Himalayan methyl halides concentrations showed higher values in particular during the monsoon.

The first six months of measurements showed large differences between pre-monsoon (March – end of May) and monsoon (end of May - August) season for meteorological parameters, surface O_3 , black carbon and fine aerosol mass concentrations as well as for AOD, Angstrom coefficient and precipitable water, while no clear differences were observed for particles number, coarse particles mass and halocarbon concentrations. The PM1 behaviour showed a clear change between the two investigated seasons, with high concentrations and large variability during the premonsoon (average value $5.4 \mu\text{g m}^{-3}$), and much lower concentrations in the monsoon season (average value $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$). PM10 did not show large differences between the two seasons, suggesting that the most important source for coarse particles was local. Surface O_3 showed high values (63 ppbv) during the pre-monsoon and lower (39 ppbv) in the monsoon even if transport of polluted air masses, observed also during the monsoon (e.g. 12-22 June 2006), could favour strong rises of the O_3 and aerosol concentrations.

Acknowledgments

This study was carried out within the framework of the Ev-K²-CNR Project in collaboration with the Nepal Academy of Science and Technology as foreseen by the Memorandum of Understanding between Nepal and Italy, and thanks to contributions from the Italian National Research Council and the Italian Ministry of Foreign Affairs. Part of this work was supported by ACCENT (GOCE12 CT-2003-505337). The authors would like also to thank the "Nepalese Ministry of Population and Environment" for providing Kathmandu PM₁₀ data; the Nepalese and Italian staff working at the Pyramid Laboratory, NASA for providing MODIS/Terra image; EUSAAR, SOGE and AGAGE networks for providing the calibration scale. Authors' thanks the EMPA - World Calibration Centre for Surface Ozone for supporting the instrument calibration in Himalayas. Finally, the authors are also thankful to the two anonymous reviewers for their constructive suggestions.

References

- Akimoto H. Ground-level stations for regional air pollution in Asia and observation evidence for trans-Europe transport. Joint TFHTAP&WMO Workshop, Geneva, Switzerland, 24-26 January 2007.
- Andreae, M.O, and Crutzen P.J. Atmospheric aerosol: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 1997; 276 (5315), 1053-1058.
- Baltensperger U, Gaggeler H. W, Jost D. T, Lugauer M, Schwikowski M, Weingartner E, and Seibert P. Aerosol climatology at the high-Alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *J. Geophys. Res.* 1997; 102:19707–19715.
- Bollasina M, Bertolani L, and Tartari G. Meteorological observations at high altitude in Khumbu Valley, Nepal Himalayas, 1994-1999. *Bulletin of Glaciological Research* 2002; 19:1-11. 2002.
- Bonasoni P, Cristofanelli P, Stohl A, Calzolari F, Bonafé U., Evangelisti F, Van Dingenen R, Colombo T, Zauli S, and Balkanski Y. Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes. *Atmos. Chem. Phys.* 2004; 4:1201–1215.
- Bonasoni P, Laj P, Bonafé U, Calzolari F, Cristofanelli P, Marinoni A, Roccato F, Facchini MC, Fuzzi S, Gobbi GP, Pichon J.M, Venzac H, Sellegri K, Villani P, Maione M, Arduini J, Petzold A, Sprenger M, Verza GP. and Vuillermoz E. The ABC-Pyramid: a scientific laboratory at 5079 m a.s.l. for the study of atmospheric composition change and climate. *Mountains: Witnesses of Global Changes – Research in the Himalaya and Karakoram*, R. Baudo, G. Tartari, E. Vuillermoz, Editors 2007 Elsevier B.V.65, Chapter 10: 65-73.
- Cristofanelli P, Bonasoni P, Carboni G, Calzolari F, Casarola L, Zauli Sajani S, Santaguida R. Anomalous high ozone concentrations recorded at a high mountain station in Italy in Summer 2003. *Atmos. Env.* 2007; 41:1383–1394.
- Chand D and Lal S. Variations in ozone at a high altitude station in india: Transport at local and regional scales. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 6, 10-2-2004
- Chung, C. E, Ramanathan V, Kim D, and Podgorny I. A. Global anthropogenic aerosol direct forcing derived from satellite and ground-based observations. *J. Geophys. Res.* 2005; 110, D24207.
- Chung, C. E, and Ramanathan V. Weakening of North Indian SST gradients and the monsoon rainfall in India and the Sahel. *J. Climate* 2006; 19: 2036-2045.
- Cong, Z, Kang S, Liu X and Wang G. Elemental composition af aerosol in the Nam Co region, Tibetan Plateau, during summer monsoon season. *Atmos Environ* 2007; 41: 1180-1187.
- Derwent R, Collins W, Johnson C and Stevenson D. Global ozone concentration and air quality. *Environ Sci Technol* 2002; 36 (1): 379A-382A.

- Forster, P, Ramaswamy V, Artaxo P, Berntsen T, Betts R, Fahey DW, Haywood J, Lean J, Lowe DC, Myhre G, Nganga J, Prinn R, Raga G, Schulz M and Van Dorland R. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z.
- Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. GTOS, Global Change and Mountain Regions, 1999 Edited by Alfred Becker and Harald Bugmann
- Henne S, Furger M, Nyeki S, Steinbacher M, Neininger B, de Wekker SFJ, Dommen J, Spichtinger N, Stohl A and Prévôt ASH. Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere. *Atmos Chem Phys* 2004; 4: 497-509.
- Holben BN, Eck TF, Slutsker I, Tanre D, Buis JP, Setzer A, Vermote E, Reagan JA, Kaufman YJ, Nakajima T, Lavenue F, Jankowiak I and Smirnov A. AERONET - A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Rem Sens Environ* 1998; 66: 1-16.
- Hinz, KP, Trimborn A, Weingartner E, Henning S, Baltensperger U and Spengler B. Aerosol single particle composition at the Jungfrauoch. *J Aerosol Sci* 2005; 36 (1): 123-145:
- IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.
- Lee HN, Tositti L, Zheng XD, Bonasoni P. Analyses and comparisons of ^{7}Be , ^{210}Pb and activity ratio $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ with ozone observations at two GAW stations from high mountains. *J Geophys Res* 2007; 112: D05303; doi:10.1029/2006JD007421.
- Lau K-M and Kim K-M. Observational relationship between aerosol and Asian monsoon rainfall, and circulation. *Geophys Res Letters* 2006; 33: L21810; doi:10.1029/2006GL027546.
- Maione M, Arduini J, Mangani G, Geniali A. Evaluation of an Automated Gas Chromatographic - Mass Spectrometric Instrumentation to be Used for Continuous Monitoring of Trace Anthropogenic Greenhouse Gases. *Intern J Environ Anal Chem* 2004; 84/4: 241-253.
- Moore GWK, and Semple JL. High Himalayan meteorology: Weather at the South Col of Mount Everest. *Geophys Res Lett* 2004; 31 (L18109), doi: 10.1029/2004GL020621.
- Naja M, Lal S, Chand D. Diurnal and seasonal variabilities in surface ozone at a high altitude site Mt Abu (24.6°N , 72.7°E , 1680 m asl) in India. *Atmos Env* 2003; 37 (30): 4205-4215.
- O'Connor FM, Law KS, Pyle JA, Barjat H, Brough N, Dewey K, Green T, Kent J, and Phillips G. Tropospheric ozone budget: regional and global calculations. *Atmos Chem Phys* 2004; 4: 991-1036.

- Petzold A, Kramer H and Schonlinner M. Continuous Measurement of Atmospheric Black Carbon Using a Multi-angle Absorption Photometer. *Atmos Diagnostics* 2002, 4: 78-82.
- Pochanart P, Katob S, Katsunoc T, Akimoto H, Eurasian continental background and regionally polluted levels of ozone and CO observed in northeast Asia. *Atmos Env* 2004; 38 (9): 1325-1336.
- Ramana MV and Ramanathan V. Abrupt transition from Natural to anthropogenic aerosol radiative forcing: Observation at the ABC-Maldives Climate Observatory. *J Geophys Res* 2007, 111:1-14.
- Ramanathan V, Crutzen PJ, New Directions: Atmospheric Brown “Clouds” *Atmospheric Environment* 37 (2003) 4033–4035.
- Ramanathan V. and M. V. Ramana, "Atmospheric Brown Clouds: Long Range Transport and Climate Impacts," *EM*, December 2003, 28-33.
- Ramanathan V, Li F, Ramana MV, Siva PS, Kim D., Corrigan CE, Nguyen H, Stone EA, Schauer JJ, Carmichael GR, Adhikary B, and Yoon SC. Atmospheric Brown Clouds: Hemispherical and regional variations in long range transport, absorption and radiative forcing. Submitted to *Journal of Geophysical Research* 2006.
- Reimann, S, Vollmer MK, D. Folini D, Steinbacher M, Hill M, Buchmann B, Zander B, Mahieu M. Observations of anthropogenic halocarbons at the high-Alpine site of Jungfraujoch. *Sc. To. Env* 2007; this issue
- Tang, Y, Carmichael GR, Kurata G, Uno I, Weber R, Song CH, Guttikunda SK, Woo JH, Streets DG, Wei C, Clarke AD, Huebert B and Anderson TL. The Impacts of Dust on Regional Tropospheric Chemistry During the ACE ASIA Experiment: A Model Study with Observations. *J Geophys Res* 2004; 109: D19S21, doi:10.1029/2003JD003806.
- Taupin FG, Bessafi M, Baldy S and Bremaud PJ. Tropospheric ozone above southwestern Indian Ocean is strongly linked to dynamical conditions prevailing in the tropics. *J Geophys Res* 1999; 104: 8057-8066.
- Trickl, T, Cooper OR, Eisele H, James P, Mucke R and Stohl A. Intercontinental transport and its influence on the ozone concentrations over central Europe: Three case studies. *J Geophys Res* 2003; 108 (D12): 8530.
- Ueno K., Bertolani L and Tartarri G. Stepwise onset of monsoon weather observed in the Nepal Himalayas. *J American Meteorol Soc*; submitted.
- UNEP & C4 2002. The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental Impacts. UNEP, Nairobi. 53 pp.
- Wernli H and Davies HC. A Lagrangian based analysis of extratropical cyclones. I: the method and some applications. *Quart J Roy Meteor Soc* 1997; 123: 467-489.

Zanis P, Monks PS, Schuepbach E and Penkett SA. The Role of In Situ Photochemistry in the Control of Ozone during Spring at the Jungfraujoch (3,580 m asl) – Comparison of Model Results with Measurements, J Atmos Chem 2000; 37: 1–27.

Les premières mesures d'aérosols et de gaz effectuées à l'Observatoire *ABC-Pyramid* de mars à août 2006 sont analysées dans cet article et mettent en évidence des conditions de fond ainsi que des conditions de pollution pendant les saisons de mousson et pré-mousson. Les conditions atmosphériques de fond sont caractérisées par un faible taux de BC (quelques dizaines de ng m^{-3}), une concentration en aérosols basse (autour de 300 \# cm^{-3}), ainsi que peu de masse d'aérosols ($\text{PM}_{10} < 1 \text{ \mu g m}^{-3}$). Le mode principal des aérosols est celui d'Aitken, pour les deux saisons. La masse des aérosols ainsi que l'épaisseur optique sont principalement liées aux transports des poussières et de la mise en suspension locale de particules. Les niveaux d'ozone sont typiques d'un environnement de fond (50 ppbv), mais des pics d'ozone sont parfois observés, conséquence d'intrusions stratosphérique et/ou du transport d'un air pollué. Durant ces 6 premiers mois de données nous remarquons une large différence entre la pré-mousson et la mousson pour les paramètres météorologiques, l'ozone, le BC, l'épaisseur optique et la masse des particules les plus petites (PM_{10}). Les PM_{10} montrent de fortes concentrations et une forte variabilité pendant la pré-mousson (moyenne de $5,4 \text{ \mu g m}^{-3}$) et des concentrations beaucoup plus basses pendant la mousson ($0,3 \text{ \mu g m}^{-3}$). La concentration en ozone est de 63 ppbv durant la pré-mousson, et de 39 ppbv durant la mousson. Il n'y a pas de différence marquée pour la concentration en particules, la masse des grosses particules et la concentration en halocarbones. Les particules du mode grossier sont probablement issues d'une source locale, car elles sont peu influencées par la pluviométrie de la vallée.

Ce premier article constate donc que malgré une différence marquée en traceurs de pollution (ozone, PM_{10}), la concentration en nombre de particules ne varie pas d'une saison à l'autre. Cette observation implique que le nombre de particules est influencé par un processus différent du transport de particules de pollution. Nous allons affiner notre analyse à l'aide de l'étude des spectres dimensionnels des particules sur l'ensemble de l'année. Nous avons mis en évidence, pour la première fois, la formation de nouvelles particules à très haute altitude avec une fréquence importante. Nous présentons dans la section suivante la distribution en taille des aérosols sur 16 mois de données, ainsi qu'une mise en évidence de la nucléation à l'aide de mesures AIS en campagne intensive.

5.2. *Evènements de nucléation, article publié sur PNAS*

Physical Sciences : Environmental Sciences

PNAS, 2008, vol. 105 n°41, 15666–15671

High Frequency New Particle Formation in the Himalayas

Hervé Venzac¹, Karine Sellegri¹, Paolo Laj^{1,2*}, Paolo Villani¹, Paolo Bonasoni², Angela Marinoni², Paolo Cristofanelli², Francescopiero Calzolari², Sandro Fuzzi², Stefano Decesari², Maria-Cristina Facchini², Elisa Vuillermoz³, Gian Pietro Verza³

(1) *Laboratoire de Météorologie Physique, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière, France*

(2) *CNR - Institute for Atmospheric Sciences and Climate, via Gobetti 101 I-40129 Bologna, Italy*

(3) *Ev-K2-CNR, via San Bernardino 145 24126 Bergamo, Italy*

* on leave at *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Observatoire de Sciences de l'Univers de Grenoble, Université Joseph Fourier, BP 53 - 38041 Grenoble Cedex 9, France*

Abstract

Rising air pollution levels in Southern Asia will have world wide environmental consequences. Transport of pollutants from the densely populated regions of India, Pakistan, China and Nepal to the Himalayas may lead to substantial radiative forcing in South Asia with potential effects on the monsoon circulation and, hence, on regional climate and hydrological cycles as well as dramatic impacts on glacier retreat. A better description of particulate sources is needed to better constrain simulation of future regional climate changes. Here, the first evidences of very frequent new particle formation events occurring at high altitude are presented. A 16-month record of aerosol size distribution from the *Nepal Climate Observatory at Pyramid* (Nepal, 5079 m a.s.l), the highest atmospheric research station, is shown. Aerosol concentrations during the day are driven by intense new particle formation events occurring at the interface between clean tropospheric air and the more polluted air rising from the valleys. New particle formation events take place on more than 35% of the days, influencing particle number concentration at this location. During a pilot study, we observed significant increase of ion cluster concentrations with the onset of new particle formation events. The ion clusters rapidly grew to a 10 nm size within a few hours, confirming, thus, that in-situ nucleation takes place at high altitudes. The initiation of the new particle events coincides with the shift from free tropospheric downslope winds to thermal upslope wind from the valley in the morning hours. The new particle formation events represent a very significant additional source of particles possibly injected into the free troposphere by thermal winds.

1. Introduction

A better understanding of aerosol sources and their variability is needed for predicting the future evolution of the Earth's climate. In particular, the formation of secondary particles through nucleation of their gaseous precursors is not well constrained although it potentially represents a significant source in specific areas of the troposphere (1). This is due to the fact that new particle formation is a complex process which depends on the nature of gaseous precursor species which differ according to the environment (2, 3), on meteorological factors such as UV-radiation, temperature and relative humidity (4), and on boundary layer dynamics (1). Thanks to recent advances in measurement techniques, new particle formation has now been observed in rural, marine, urban, and background environments ((5) for a review). However, the spatial extent of new particle formation events, in particular its occurrence at high altitude, has rarely been documented on a long-term basis. Elevated concentrations of ultrafine particles have been observed sporadically during airborne campaigns (6, 7), and over longer time periods during ground-based measurements at the high altitude stations of Izana (3200 m a.s.l., Canary Islands) (8), and Jungfraujoch (3580 m a.s.l, Switzerland). (9). Although quite scarce, these studies provided indications that the process of new particle formation may not only be surface-linked but comprise an entire atmospheric column. However, they did not allow differentiating between in-situ nucleation of new particles and transport of newly formed particles from the boundary layer. From a unique data set gathered over a 16-month period at the 5079 m a.s.l. Himalayan *Nepal Climate Observatory at Pyramid (NCO-P)* site (10) in the Khumbu Valley, coupled with additional measurements of ions clusters performed over a 2 week pilot study, this paper shows that new ultrafine particle formation at high altitudes takes place very frequently, preceded by in situ nucleation observed during the pilot study. This process may, therefore, represent a significant source controlling the aerosol number concentration in the free troposphere throughout the whole year and may lead to substantial radiative forcing in South Asia with potential effects on the monsoon circulation (11) and, hence, on regional climate and hydrological cycles (12) as well as dramatic impacts on glacier retreat (13).

2. Experimental Results and Discussion

Measurements of aerosol size distributions at the *NCO-P site* were performed continuously using the Scanning Mobility Particles Sizer (SMPS) technique (see methods). The mean diurnal variation of the particle size distribution (diameter d_p in the range of 10-700 nm), including all 511 days of observation, was calculated for each of the four distinct periods related to monsoon circulation: pre-monsoon (April-June), monsoon (July-September), post-monsoon (October-December) and dry (January-March) seasons (**Figure 1**). Data is available through at: The variability of the diurnal size distribution (relative standard deviation of the mean) is available as supplementary material. To our knowledge, this is the first long-term record of particle size distribution above 4000 m asl. Night-time number concentration of particles (from 03:00 to 08:00 LT) are relatively constant throughout the year ($560 \pm 160 \text{ \# cm}^{-3}$), indicating the free-tropospheric background. For all seasons, the aerosol number concentration shows a clear enhancement around 9:00 LT. The observed concentrations are surprisingly high for this high altitude with a mean seasonal value peaking at 2000 \# cm^{-3} during the post-monsoon season at noontime. For comparison, monthly averaged concentrations at the free tropospheric site of Jungfraujoch are below 1000 \# cm^{-3} independent of the season (**9**). As seen in Figure 1, at the onset of the particle concentration increase, the aerosol population lies in the ultrafine size range (d_p of 10 nm or less). It grows in size over late morning and early afternoon hours and reaches 30-40 nm, i.e. the nominal size of the Aitken mode found at night in the free troposphere in this area. The additional peak appearing in the accumulation mode ($\sim 100 \text{ nm}$) during the afternoon is linked to transport from combustion sources (**10**). The increase of 10 nm particle concentration followed by a regular growth is indicative of ultrafine particle events. **Figure 1** includes both days with and without ultrafine particle events. Clearly, average size distribution observed at high altitude in the Himalayas is significantly driven by the occurrence of ultrafine particle events. It should be noted that the simultaneous appearance of ultrafine particle events in conjunction with the rise of accumulation mode particle concentration is resulting from the averaging process and not necessarily taking place in the same days.

For all seasons, the initiation of the ultrafine particle concentration increase takes place between 8:00 and 11:00 LT in correspondence with the shift in wind direction at the station

from a weak down-slope North-Easterly breeze (prevailing at night) to a strong up-slope S-SW wind (prevailing during the day). The very constant daily pattern of the upslope/downslope circulation can be observed throughout the year, although being slightly weaker during the monsoon season. The onset of the new particle formation events, hence, coincides with the advection of valley air masses to the measurement station and varies from 9:00-10:00 LT during monsoon to 12:00-13:00 LT during the dry season.

Throughout the 511-day observation period, 200 unambiguous ultrafine particle events were detected – see supplementary material for description of identification procedures-with a maximum of events occurring during the monsoon and post-monsoon seasons (**Table 1**). During these seasons, the new particle formation frequency is close to 50%. On average, ultrafine particle events are characterized by abrupt and significant increases in the total number of particles between 10 and 20nm (CN_{10-20}), corresponding to a 10 to 20 times increase as respect to background CN_{10-20} (**Table 1**).

To our knowledge, this data set is the first long term analysis of ultrafine particle events frequency at high altitude. The event frequency is higher than the few reported so far by Nishita et al (**14**) at Mt Norikura, Japan 2770 m a.s.l. (17% of the days over a limited period of 23 days) and Venzac et al. (**15**) at Puy de Dôme, France, 1465 m asl (events occurred in more than one third of the analyzed days). Ultrafine particle events have been reported from high altitude sites (**8, 9** and **16**) without however providing long term statistics. The ultrafine event frequency at NCO-P is lower than in the natural marine coastal environment, the highest reported so far (**17**) but higher than the frequency reported in the natural environment of the boreal forest (**18**) and surprisingly comparable to ultrafine particle events reported in urban environments (**19**). Our results provide an important confirmation of the relevance of ultrafine particle events when considering the global distribution of aerosol number concentration.

We note four interesting features related to the ultrafine particle concentration increase:

- First, the new ultrafine particle number concentration increase and following growth is taking place during several hours, which indicates that the events are extended to the valley scale.

- Second, the occurrence of new particle formation is linked to meteorological conditions at the station. Clear-sky and cloudy conditions were identified on the basis of the ratio between measured to theoretical solar irradiance. We observe that new particle formation events are inhibited under cloudy and favored under clear-sky conditions. The frequency of ultrafine particle events is 0.44 for clear-sky conditions observed from 9:00 and 10:00 LT while it is only 0.22 for cloudy conditions. However, because new particle formation does not systematically occur when sunny conditions are encountered, solar irradiance is clearly not the unique driving factor.
- Third, factors such as the condensational sink (CS), which is related to the amount of surface available for semi-volatile gases to condense on pre-existing aerosols plays a significant role as well. When 9:00 to 10:00 LT sunny conditions are selected, the frequency of ultrafine particle events to all measurement days is 0.49 when the CS is lower than $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and 0.09 when CS is higher than this value.
- Last, a marked diurnal variability of CN_{10-20} is found for days with ultrafine particle events, but not in days without events (**Figure 2**). Clearly, the morning peak in particle concentration does not coincide with maximum concentration of primary aerosol tracers represented by the black carbon concentration (eqBC). As documented in **(10)**, eqBC concentrations peak in the afternoon (14:00-16:00) with a 4 hour delay as respect to the peak of CN_{10-20} , in correspondence with accumulation mode ($\sim 100 \text{ nm}$) increase seen in Figure 1. In the absence of ultrafine particle events, the particle peak is suppressed while eqBC still peaks in the afternoon hours. The higher eqBC concentration during non event days illustrates the fact that ultrafine particle events are inhibited by higher preexisting particle concentrations. These are strong indications that the increase in particle number concentration is decoupled from primary pollution aerosols transported from the valley.

The lowest particle size detected by the SMPS is 10 nm. At this size, particles may have nucleated at several tens of kilometers and traveled considerably before reaching the measurement site. It is, thus, questionable whether the nucleation process preceding the ultrafine particle events also took place at the sampling site or whether it only occurred lower in the valley. Evidences support the former hypothesis of in situ nucleation at high altitude. In order to evidence the process of nucleation at this altitude, an Air Ion Spectrometer (AIS) measuring ions down to the size of 0.4 nm was installed at the station during February-March

2007. Ionic small entities can either have attached to clusters formed by homogeneous nucleation from gaseous precursors or represent precursors themselves. Hence, the growth of cluster ions of the 1 nm range is a proxy for particle nucleation. Cluster ions (diameter smaller than 1.4 nm) were observed to grow into larger sizes prior to each ultrafine particle event (detected with the SMPS) on 11 out of 13 measurement days, as shown in **Figure 3**.

The life time of such small ions can be estimated from the ion-balance equation (see methods). For cluster ions to be measurable, the ion production rate from radon isotopes and cosmic rays must be higher than the ion-to-ion recombination rate and ion-aerosol attachment rate. In our case, a scale calculation results in an attachment timescale of 250 seconds. This means that for wind speeds of $1\text{--}3\text{ m s}^{-1}$, the formation of cluster ions takes place less than 1 km away. Consequently, nucleation must have been initiated also at high altitude.

Peak concentrations of 2000 to 3000 # cm^{-3} cluster ions were detected on each nucleation day. Cluster ion concentrations remain very high until mid-afternoon. The diurnal variation of cluster ion concentrations detected at the *NCO-P site* has never been observed elsewhere. Contrary to other observations (20, 21), the electrical conductivity of atmospheric air associated with cluster ion concentrations does not vary with the condensational sink caused by pre-existing particles meaning that the source of ion clusters is considerably larger than their sink. The calculated source of ions shows a very strong diurnal variation with a maximum between 09:00 and 14:00 of 9 ion pair cm^{-3} . This is twice as high as the ionization rates found in the clean continental areas such as Hyytiälä (21, 22). Ion clusters are hence present in this high elevation site at high enough concentrations to act as nucleation precursors and be activated as soon as condensable vapors reach a threshold limit. The subsequent apparent cluster ion growth is a clear evidence that nucleation takes place everywhere in the valley as soon as photochemistry is triggered by solar radiation. Ions and particles continue to grow throughout the day while being transported by upslope winds from locations further down in the valley where they have nucleated. During February-March 2007, stable wind conditions were encountered between 13:00 and 16:00 LT ($3.8 \pm 0.4\text{ m s}^{-1}$, $186 \pm 5^\circ$), allowing the calculation of a growth rate (GR). The average 3-hour GR for the five clear afternoon growth events of the AIS measurement period is $1.8 \pm 0.7\text{ nm h}^{-1}$.

Unambiguous nucleation events have been detected with the AIS during the pilot study which were performed during the dry season. As shown in **Figure 1**, daily variations of the particle concentration are similar over the whole year and we therefore believe the AIS results can be extended to the whole year. Our results provide, therefore, the first evidence that very frequent in situ nucleation takes place at high altitude along the whole Khumbu valley. The number concentration of ultrafine particle linearly increases during the first two hours after the onset of new particle formation events, indicating that new particle formation lasts a couple of hours. During this period, the new particle source rate (J_{10}) fluctuates from 0.05 (dry season) to $0.13 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (pre-monsoon) (**Table 1**), corresponding to a total number of produced particles between 1300 and 5900 cm^{-3} , respectively, calculated as an average over the whole season (event and non-event days included). When reduced to the new particle formation event days only, J_{10} is on average $0.18 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and maximum for the dry and monsoon seasons. The cause for higher J_{10} during the monsoon and dry season may be linked to the lower preexisting aerosol background concentration previous to ultrafine particle events, as already mentioned. The apparent lower intensity of ultrafine events in **Figure 1** for dry season as respect to other seasons is therefore due lower event frequency.

The vertical component of winds in mountain areas plays a crucial role in transporting gases and aerosols (in particular the newly formed particles) to higher elevations. The change of air masses between day and night can be followed with the evolution of a conservative variable such as the water vapor mixing ratio (Q_v). The mixing ratio undergoes clear diurnal signal with lower values during the night and highest values in the afternoon connected to transport of moist air from the valley. We found that nucleation (intermediate ion concentration increase) is detectable about an hour after $\Delta Q_v/dt$ changes sign, thus at the interface between the free troposphere and the polluted boundary layer air containing still diluted anthropogenic precursor gases. Considering that particle concentrations are locally increased by a factor of 3 or more during nucleation events likely taking place on a larger scale in the Himalayas valleys, new particle formation events potentially provide a significant additional source of particles to the free troposphere. Because of the very low aerosol number concentration background in the free troposphere (typically $\sim 550 \text{ \# cm}^{-3}$ based on our measurements), this source may potentially control the aerosol number concentration in the free troposphere all year round. Additional modelling studies are needed to quantify the export of particle from the Himalaya valleys to the free troposphere.

The nature of the gaseous or ionic precursors involved in the new particle formation events is also still unknown and will be the object of future studies. If anthropogenic precursors, possibly those emitted by domestic wood combustion, are involved in events, the predicted increase in emissions in Nepal may lead to changes of the free tropospheric aerosol background driven by both mountain slope circulation and new particle formation during transport up-slope.

3. Methods

Aerosol and ion size distribution measurements

The *NCO-P* (or Nepal Climate Observatory at Pyramid) is equipped to perform continuous measurements of chemical (organic and inorganic, soluble and insoluble), physical (PM₁₀ mass and number size distribution) and optical (aerosol optical depth, absorption and scattering coefficients) properties of aerosols. Measurement of light absorption coefficient using Multi Angle Absorption Photometer is converted to equivalent Black Carbon (eqBC). In addition measurement of reactive (O₃) and greenhouse (halocarbons) gases and meteorological parameters (wind, temperature, pressure and surface irradiance) are performed at the station. The aerosol size distribution between 10 and 700 nm was measured with the SMPS technique (Scanning Mobility Particle Sizing) using a TSI Inc. 3010 Condensation Particle Counter (CPC) and a custom-made Differential Mobility Analyzer (DMA) (23). Data quality of the size-distribution was checked by comparison of the integrated SMPS number concentration with the total concentration measured by an additional TSI Inc. 3010 CPC connected to the same sampling line. Measurements were performed at two-minute resolution from March 2006 to August 2007, with a one-month gap in summer of 2006 (06/08/2006 to 17/09/2006) due to instrumental failure. In addition, measurements of the charged fraction of aerosols and ion clusters down to a size of 0.4 nm were performed with an Air Ion Spectrometer (AIS) (15). The AIS was operated during an intensive observation period from 25/02/2007 to 08/03/2007.

Variability of the mean diurnal size distribution of particles

Figure SM1 shows the variability (relative standard deviation of the mean) of the mean size distribution shown in Figure 1. The large degree of coherence (low relative standard deviation) of the size distribution in the Aitken range (30-40 nm) – not influenced by ultrafine particle events – clearly appears in the figure. This is opposite to the large variability of the ultrafine particle events only occurring on specific days. The variability modal diameter follows the average modal diameter which indicates that the structure of ultrafine particles events is regular and not favoured at specific sizes. The variability is highest around 10 nm and decreases with time and increasing diameter reflecting the fact that the growth of the ultrafine particles, seen in Figure 1, is not an averaging artefact.

Identification of ultrafine particle events

3D plots of the aerosol size distribution daily variation were analyzed visually on a day-to-day basis. Each day was classified as ultrafine particle event day or ultrafine particle non-event day following the criteria exposed by Dal Maso et al (18). The criteria were the apparition of a clear new mode in the ultrafine size range for a substantial time (hours) followed by a growth of these new particles to larger sizes. Because of the several hours growth of the newly formed particles, all new particle formation events classified as such are taking place at the regional scale. Some days could not unambiguously be classified as ultrafine particle event days and were classified as “undefined”. The proportions of ultrafine particle event days stated in the article are consequently minimum estimates.

Ion loss and source balance scale analysis

The ion-balance equation equals the temporal variation of ion cluster concentration with the ion production rate from radon isotopes and cosmic rays (q) minus the ion loss rate from ion-to-ion recombination ($\alpha n_{\pm} n_{\pm}$) and the ion-aerosol attachment ($n_{\pm} \beta_{\text{eff}} N_{\text{tot}}$) according to Hoppel and Frick (24):

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n_{\pm} n_{\pm} - n_{\pm} \beta_{\text{eff}} N_{\text{tot}} \quad (1)$$

where n_{\pm} is the number of cluster ions, α is the ion-to-ion recombination coefficient, N_{tot} is the number of aerosols, and β_{eff} is the effective ion-to-aerosol attachment coefficient. The ion sink was calculated from the ion-to-aerosol attachment coefficient (25) and the SMPS size distribution for the 9:00 to 15:00 period during the dry season. The resulting loss rate is 1.10^{-3} s^{-1} for ion concentration of $2000 \text{ ion pairs cm}^{-3}$. The ion-to-ion recombination coefficient α is classically used as mean value of $1.5.10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ derived from Hoppel and Frick (25). These

scale calculations allowed us to derive an ion cluster lifetime and, for steady state conditions, the ion cluster source rate q .

Growth rate, nucleation rate and condensational sink calculation

Growth rate calculations were performed from the AIS ion size distribution obtained during the intensive February-March 2007 campaign. The growth calculation was performed for periods during which the wind direction and speed were constant, i.e., from 13:00 to 16:00 LT. An ion growth was clearly detectable during this period for five out of the ten measurement days. The procedure comprises fitting the ion size distribution with a log-normal structure and calculating the temporal change in the modal diameter according to the method presented in Dal Maso et al. (18). The condensational sink is classically estimated using sulfuric acid as a condensing molecule on the surface available from the total aerosol population according to Kulmala et al. (26). Formation rate of 10nm particles were calculated from the aerosol size distribution obtained from the SMPS (10-700 nm) according to:

$$J_{10} = \frac{dN_{10}}{dt} + CoagS \times N_{10} \quad (26)$$

where N_{10} is the number of particles comprised between 10 and 20 nm and CoagS is the sink of 10-to-20nm particles by coagulation.

Mixing ratio calculation

Mixing ratio is expressed as a ratio of grams of water vapour, m_w , per kilogram of dry air, m_d , at a given pressure.

$Q_v = \frac{m_w}{m_d} = 622 \times \frac{e}{P - e}$; Where e is the partial pressure of water vapour, and P is the pressure.

$e = RH \times \frac{e_{sat}}{100}$; e_{sat} is the water vapor to the saturated vapour pressure of water at a given temperature.

Acknowledgments

This study was carried out within the framework of the Ev-K²-CNR Project in collaboration with the Nepal Academy of Science and Technology as foreseen by the Memorandum of Understanding between Nepal and Italy, and thanks to contributions from the Italian National Research Council and the Italian Ministry of Foreign Affairs. The financial contribution of CNRS-INSU under the LEFE CHAT program for the pilot study of February-April 2007 is also greatly acknowledged. This is a joint contribution to EU-funded NoE ACCENT and IP EUCAARI.

References

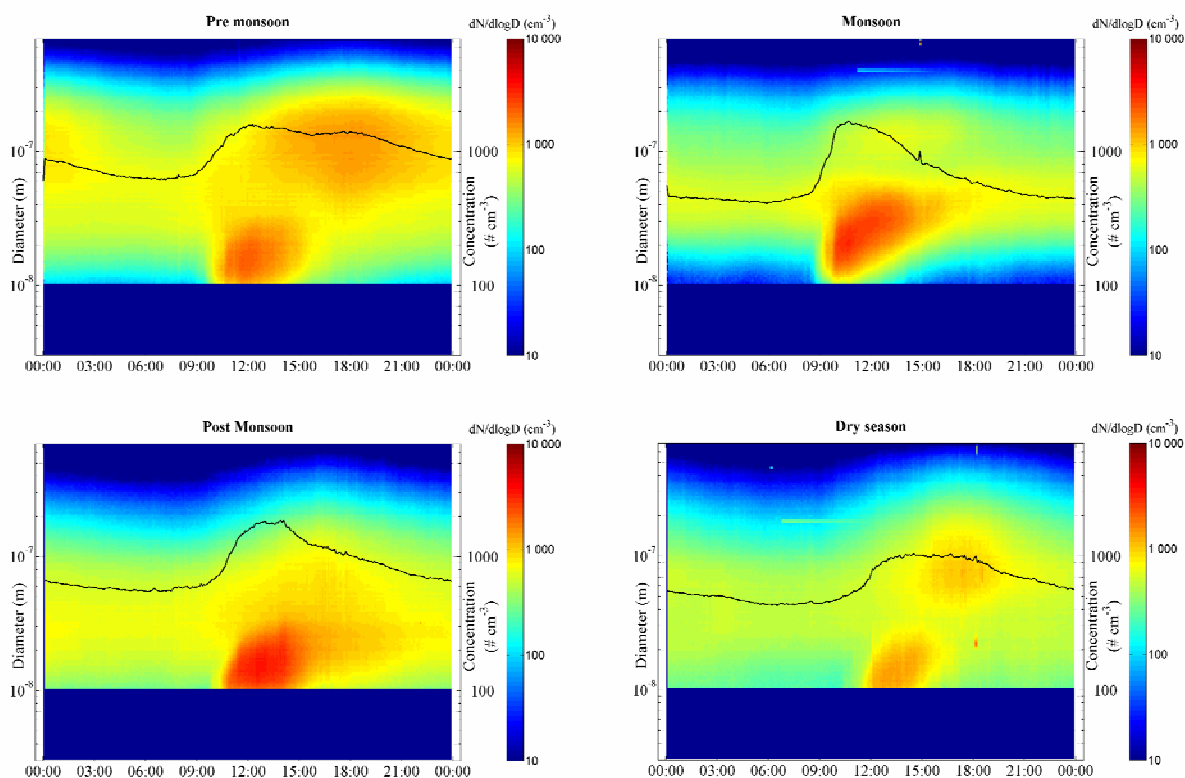
1. Spracklen D-V et al. (2006) The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5631-5648.
2. O'Dowd C D, Hoffmann T (2005) Coastal new particle formation: a review of the current state-of – the-art. *Environ. Chem.* 2, 245-255.
3. Kulmala M, Kerminen V-M, Anttila T, Laaksonen A, O'Dowd C.D. (2004a) Organic aerosol formation via sulfate cluster activation. *Journal of Geophysical Research*, 109, doi: 10.1029/2003JD003961.
4. Boy M, Kulmala M (2002) Nucleation events in the continental boundary layer: influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2, 1-16.
5. Kulmala M et al. (2004b) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35, 143–176.
6. De Reus M (1998) Airborne aerosol measurements in the tropopause region and the dependence of new particle formation on preexisting particle number concentration. *J. Geophysical Research*, 103, 31,255-31,263.
7. Siebert H, Stratmann F, Wehner B (2004) First observation of increased ultrafine particle number concentrations near the inversion of a continental planetary boundary layer and its relation to ground-based measurements. *Geophysical Research letters*, 31, doi:10.1029/2003GL019086.
8. Raes F, VanDingenen R, Cuevas E, VanVelthoven P-F-J, Prospero J-M (1997) Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical Northeast Atlantic: Discussion of processes determining their size distribution. *J. Geophys. Res* 102 (D17): 21315-21328
9. Weingartner E, Nyeki S, Baltensperger U (1999) Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750$ nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl). *J. Geophys. Res.*, 104 (D21): 26809-26820
10. Bonasoni et al. (2008) The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements. *Science of the Total Environment*, Vol. 391, Issues 2-3, 252-261.
11. Ramanathan V et al. (2005) Atmospheric brown clouds: Impacts on South Asian climate and hydrological cycle. *PNAS*, vol. 102, no. 155326–5333
12. Ramanathan V et al. (2007) Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature* 448, 575-578
13. Flanner M-G, Zender C-S, Randerson J-T, Rasch P-J (2007) Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *J. Geophys. Res.*, VOL. 112, D11202,
14. Nishita, C., Osada, K., Kido, M., Matsunaga, K. and Iwasaka, Y. (2008). Nucleation mode particles in upslope valley winds at Mount Norikura, Japan: Implications for the vertical extent of new particle formation events in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, 113, D06202, doi:10.1029/2007JD009302.
15. Venzac H, Sellegri K, Laj P (2007) Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France. *Boreal Env. Res.*, 12: 345–359.
16. Baltensperger, U et al. (1997). Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *J. Geophys. Res.* D, 102, 19707–19715.
17. Yoon Y J, O'Dowd C D, Jennings S G, and Lee S H (2006) Statistical characteristics and predictability of particle formation events at Mace Head, *J. Geophys. Res.*, 111, D13204, doi:10.1029/2005JD006284

18. Dal Maso M *et al.* (2005) Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Env. Res.*, 10: 323-336.
19. Stanier, C, Khlystov, A, and Pandis, S N (2004). Nucleation Events during the Pittsburgh Air Quality Study: Description and Relation to Key Meteorological, Gas Phase, and Aerosol Parameters. *Aerosol Science and Technology*, 38(S1): 253-264.
20. Wilding R-J and Harrison R-G (2005) Aerosol modulation of small ion growth in coastal air, *Atmospheric Environment*, 39, 5876-5883.
21. Hörrak U *et al.* (2007) Characterization of positive air ions in boreal air at the Hyytiälä SMEAR station. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 9465-9517.
22. Laakso L *et al.* (2004) Ion production rate in a boreal forest based on ion, particle and radiation measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 3947-3973.
23. Villani P, Picard D, Marchand N, Laj P (2007) Design and Validation of a 6-Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer (VTDMA). *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 10, 898-906.
24. Hoppel W-A, Frick G-M (1986) Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosol ion environment. *Aerosol Sci. Technol.*, 5, 1-21.
25. Hoppel W-A (1985) Ion-aerosol attachment coefficients, ion depletion, and the charge distribution on aerosols. *J. Geophys. Res.*, 90, 5917-5923.
26. Kulmala M *et al.* (2001) On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus*, 53B, 479-490.

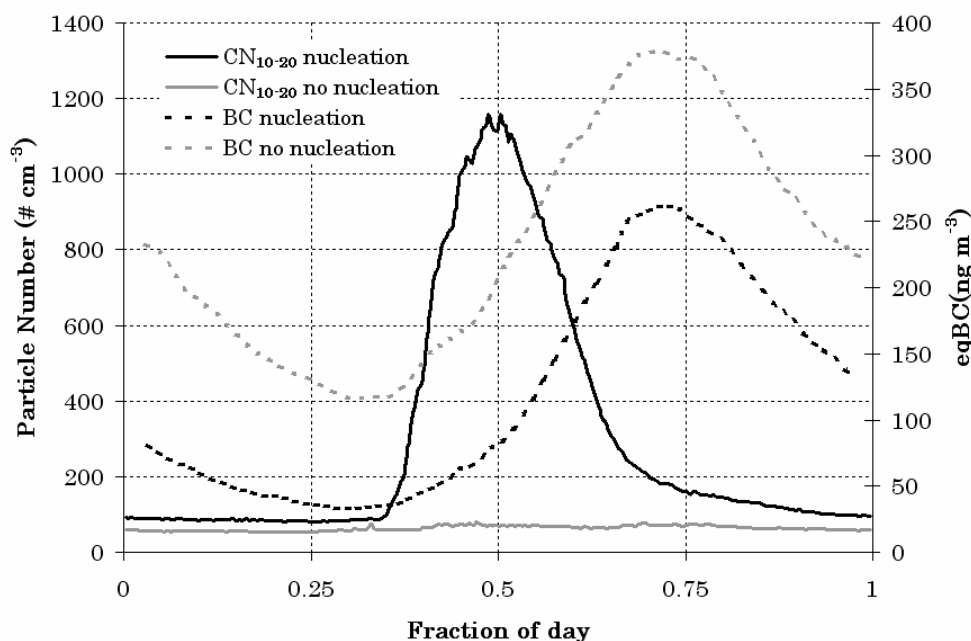
Figure and Table Captions

	Event days/ total days	Most frequent time period for ultrafine events	CN ₁₀₋₂₀ non event days (# cm ⁻³)		CN ₁₀₋₂₀ during ultrafine events (# cm ⁻³)		J ₁₀ (# cm ⁻³ s ⁻¹)	J ₁₀ ultrafine events (# cm ⁻³ s ⁻¹)
			Mean ± standard deviation	Percentile 25/50/75	Mean ± standard deviation	Percentile 25/50/75		
Dry season	18/72 (25%)	13-14h	101±102	37/70/119	1559±1080	510/1670/2372	0.05	0.20
Pre-monsoon	66/173 (38%)	11-12h	73±87	30/47/82	1328±1435	510/871/1860	0.06	0.14
Monsoon	84/147 (57%)	10-11h	50±123	12/27/51	1186±1270	480/825/1433	0.11	0.19
Post-Monsoon	32/67 (48%)	11-12h	102±66	52/81/152	1210±1190	348/791/1543	0.13	0.16

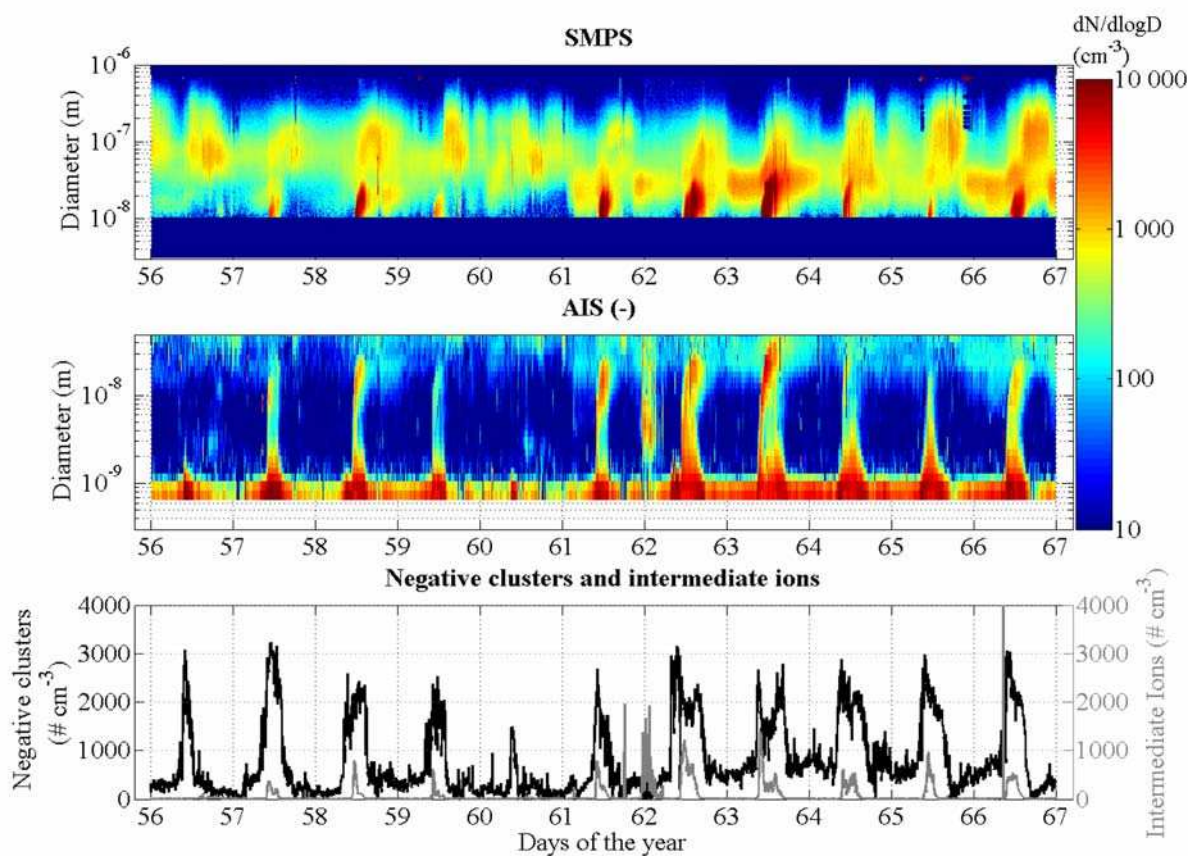
Article 4 Table 1: frequency of occurrence of ultrafine particle events by days, 10-20 nm particles concentration for non event days and ultrafine particles mode apparition days and mean new particle number concentration formation rate for all days (J₁₀) and for ultrafine particle events days (J₁₀ ultrafine events).



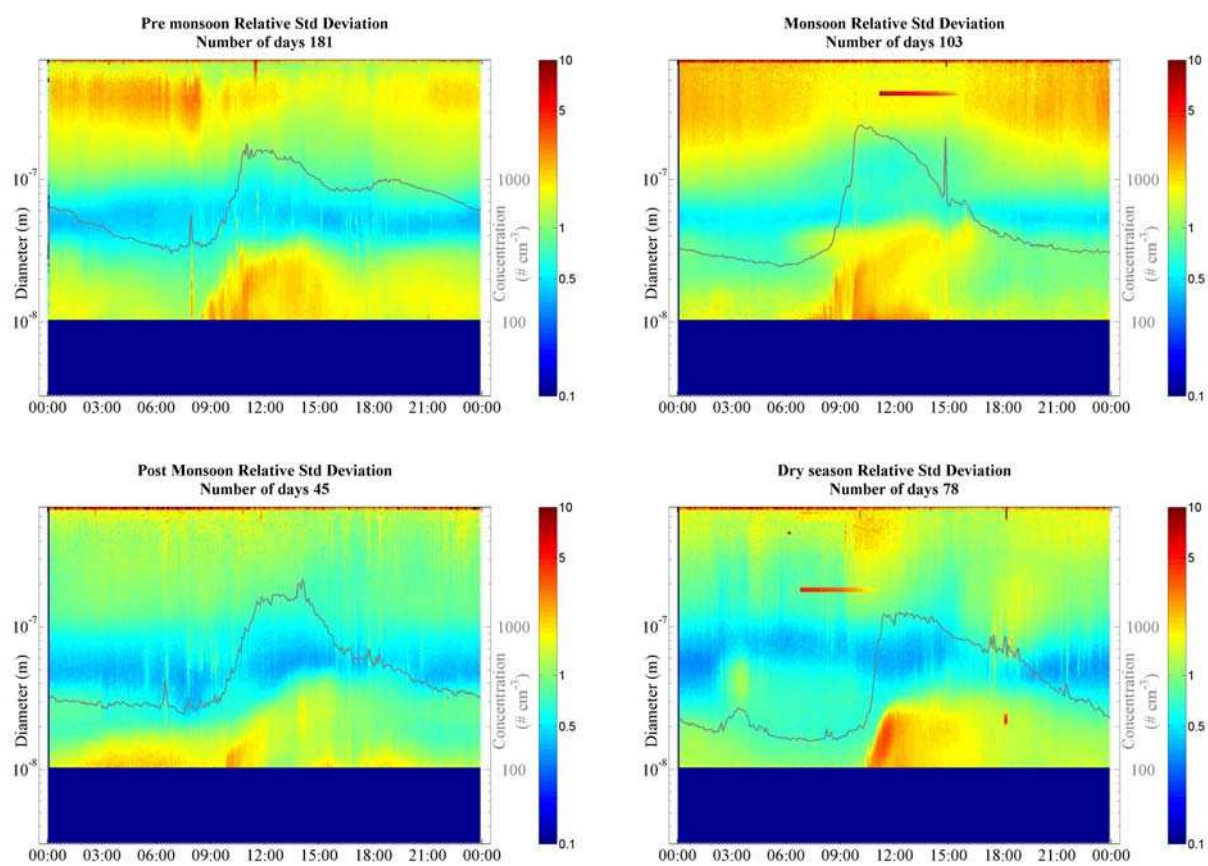
Article 4 Figure 1. Mean diurnal variation of the aerosol size distribution detected from 10 to 700 nm (upper panels) and total concentration (lower panels), averaged for the four seasons (a) Pre-Monsoon (b) Monsoon (c) Post-Monsoon and (d) Dry season.



Article 4 Figure 2. Mean diurnal variation of ultrafine particles of diameter comprised between 10nm and 20nm (plain line) and eqBC (dotted line) during days with unequivocal new particle formation events (black) and during days without new particle formation events (grey).



Article 4 Figure 3. Time series of the aerosol size distribution (upper panel) and ion size distribution (middle panel) during the pilot study. The lower panel shows the diurnal variation of the ions and charged fraction of the particles detected between 0.4 and 40 nm during a new particle formation event in March 2007.



Article 4 Supplementary Figure. Standard deviation relative to the mean diurnal size distribution (Standard/Mean) calculated over each season

Grâce au jeu de données unique obtenues à la station ABC-Pyr située au pied de l'Everest, nous avons pu observer, sur 16 mois de mesures, la formation de nouvelles particules à plus de 5000m d'altitude. Une analyse statistique nous a permis de mettre en évidence la fréquence importante de l'apparition d'un mode ultrafin à cette altitude, soit lors de plus de 35% des jours de mesure. Jusqu'à présent seules des mesures en avion avaient mis en évidence quelques un de ces évènements à de telles altitudes. La fréquence d'apparition d'évènement de formation de nouvelles particules ultrafines a un impact significatif sur la distribution en taille moyenne de l'aérosol comme le témoignent les variation journalières moyennes des spectres d'aérosol calculés pour chaque saison. La formation de nouvelles particules est influencée par le puits de condensation (CS) que représentent les particules de pollution préexistantes, ainsi que par le degré d'ensoleillement de la station. On observe également que la formation de nouvelles particules correspond à un changement de direction de vent entre un vent de pente diurne ascendant et un vent de pente nocturne descendant. La concentration en aérosols dans la troposphère libre, c'est-à-dire mesurée lors des vents de pente nocturnes, est de l'ordre de 550 \# cm^{-3} . Le vent de pente diurne est responsable de l'advection d'une masse d'air plus polluée venant de la vallée sur la station. Cette masse d'air, en se mélangeant avec l'atmosphère résiduelle nocturne qui est moins chargée en particules préexistantes, rendrait possible la formation de nouvelles particules. La mesure de spectres dimensionnels de noyaux de nucléation dès 0.4 nm a mis en évidence une croissance de ces noyaux de nucléation lors des événements de formation de particules ultrafines. Cette observation exclu le transport de particules ultrafines de pollution préexistantes, et indique une nucléation in situ. Lors d'un évènement de nucléation, la quantité de particules formées peut atteindre 5000 \# cm^{-3} , et ce phénomène permettrait d'alimenter localement en particules la troposphère libre.

6. Conclusions et perspectives

Le travail de thèse présenté est une contribution à une meilleure compréhension des mécanismes de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère naturelle. Notre approche qui s'inspire des travaux réalisés par le groupe Finlandais de Markku Kulmala, pionnier dans le domaine, est clairement orientée vers l'observation des premiers instants de la formation des particules et se distingue donc de celle plus orientée vers la caractérisation chimique des aérosols secondaires, développée par d'autres groupes français. Notre approche présente l'intérêt d'associer au processus de nucléation la connaissance des conditions environnementales ayant favorisé ou limité son développement. Il est clair que cette approche va de pair avec un suivi long terme de l'occurrence du processus de nucléation qui permet une vision plus étendue de ce phénomène, notamment à partir de sites d'observation multi-instrumentés.

Notre contribution est donc principalement axée d'une part sur une meilleure caractérisation de l'environnement atmosphérique. C'est l'objet du chapitre 4.1 où nous avons caractérisé l'aérosol présent sur le site du puy Dôme, du point de vue de ses propriétés physiques. Nous avons mis en évidence le fait que les concentrations étaient très variables d'une saison à l'autre, avec un maximum en été, ce qui n'est habituellement pas observé sur des sites de couche limite et nous proposons des spectres représentatifs de chaque type de masse d'air (marine, continentale, régionale) mesurés en haute altitude. Ces spectres fournissent à la communauté scientifique des observations plus récentes que celles qui sont communément utilisées en modélisation. C'est aussi l'objet du chapitre 5.2 qui décrit pour la première fois un environnement de très haute montagne dans une région du monde où les observations sont extrêmement rares. La variabilité de la composition de l'atmosphère sur le site de NCO-P pyramide apporte des informations nouvelles non seulement sur le bruit de fond dans la Troposphère mais également sur le fait que les concentrations sur un site « remote » sont affectées à la fois par le transport local/régional et par le transport longue distance. De nouveau, nous avons fourni des informations uniques sur la composition de l'atmosphère qui serviront à la communauté scientifique.

Nous avons, dans les autres sections de ces deux chapitres d'exploitation des résultats, recentré la discussion sur la mise en évidence du processus de nucléation. De nouveau, notre approche est axée sur l'utilisation couplée AIS-SMPS et nous bénéficions donc des travaux effectués au LaMP en matière de développement instrumental au cours des dernières années, notamment sur les SMPS. Les analyses des données AIS ont permis de mettre en évidence le

fait que des événements de nucléation ont bien lieu au sommet du puy de Dôme (chapitres 4.2 et 4.3). Elles nous ont permis d'en fournir une statistique détaillée et de classer les différents types d'événements de nucléation observés : classe 1 : panache de petits ions (< 6 nm), classe 2 : apparition d'un mode ultrafin à partir de 10 nm, classe 3 : panache de petits ions suivi de l'apparition d'ions plus gros (> 10 nm) et enfin classe 4 : formation continue de particules à partir d'1 nm jusqu'à plus de 10 nm. Ce classement et les liens entre l'occurrence de différentes classes de nucléation et les conditions environnementales montrent bien la pertinence de notre approche : le processus de nucléation (classe 1) et le processus de croissance (classe 2) peuvent être découplés et sont clairement influencés par des facteurs extérieurs différents. La classe 4, qui regroupe nucléation et croissance, est aussi favorisée dans certaines conditions uniquement. On voit que seule une approche basée sur la dynamique de la nucléation (c'est-à-dire les premiers temps du processus) apporte les informations pertinentes pour modéliser le processus. L'existence de ces différentes classes pose d'ailleurs des questions pour la détection automatique car le suivi de la concentration des ions intermédiaires ne nous permettrait de déterminer que les cas de classe 1 et 4. Il est donc difficile d'automatiser la détection de tous les événements.

L'identification des conditions favorisant le processus de nucléation et de croissance se retrouve à la fois dans notre étude puy de Dôme et dans notre étude Népal. Même si notre discussion ici n'est pas appuyée par une description du processus, nous pouvons affirmer que les journées ensoleillées (et donc les processus photochimiques) favorisent nucléation et croissance de l'aérosol. Ce n'est pas une surprise même si l'intensité des événements de nucléation au Népal n'était pas attendue. Au contraire, l'effet des nuages est beaucoup plus complexe. Tous les types d'événements de nucléation, sauf la classe 2, peuvent être observés à 100% d'humidité relative. Nous avons observé que le nuage a un rôle déterminant sur les embryons de particules. En présence de nuage, la quantité d'aérosols préexistants diminue ainsi que la concentration en embryons (clusters, de 0,4 à 1,4 nm). Les concentrations en aérosols diminuent car ceux-ci sont activés en gouttelettes de nuage. Les embryons de particules ont un temps de vie très court à cause de leur forte probabilité de coaguler et condenser sur un aérosol préexistant. Le puits de condensation que représente le spectre d'aérosols activés en gouttelettes de nuage est plus élevé que celui des aérosols non activés, ce qui engendre une baisse des concentrations en embryons. Des observations en avion ont mis en évidence des processus de nucléation à proximité des nuages. Ces conditions sont observées au puy de Dôme dans 20% des événements de nucléation. Les nuages diminuent considérablement la quantité de clusters mais au contraire augmentent la concentration des

ions intermédiaires, surtout les négatifs. La quantité de clusters, donc de noyaux de nucléation, n'apparaît donc pas comme un paramètre limitant dans la formation de nouvelles particules, qui semble d'avantage lié au processus de croissance. L'interface couche limite / troposphère libre semble être dans nos études tant au niveau du PDD que du Népal, un lieu propice à favoriser les événements de nucléation. Ceci est très certainement lié à la présence de concentrations élevées de précurseurs en contact avec un air généralement moins concentré en particules provenant de la Troposphère libre. De fait, les épisodes de nucléation semblent fortement limités en présence de masses d'air d'origine anthropique. Enfin, il est bien évident que la présence de précurseurs gazeux est un point fondamental dans la nucléation de nouvelles particules. La classe 4 est celle qui possède l'ensoleillement le plus élevé ainsi que la quantité de SO_2 la plus grande. Ce sont des facteurs essentiels pour la nucléation comme le prédit la théorie binaire ou ternaire. Malheureusement, notre étude est limitée au niveau de l'identification d'autres précurseur que le SO_2 .

Notre étude sur les deux différents sites apporte des informations nouvelles sur la fréquence des événements de nucléation et leur extension verticale. Au puy de Dôme, un événement de nucléation est observé dans 50% des jours (en incluant la classe 2 (18%), plutôt liée au transport) sans qu'il soit possible d'établir une saisonnalité, contrairement aux mesures réalisées à Hyytiälä (Dal Maso et al. 2005). A la station Népal, un mode ultrafin est détecté dans plus d'un tiers du temps avec une saisonnalité marquée. Sur les deux sites, l'observation d'une croissance continue des particules dans le temps ne peut être expliquée que par une extension spatiale importante du processus de nucléation. Nous avons d'ailleurs, à partir des mesures sur les sites PDD et Opme, montré expérimentalement une extension verticale du processus qui peut être observé en même temps sur les 2 sites. Le phénomène peut alors s'étendre sur plus de 800 m de hauteur et 12 Km de largeur. Nous montrons toutefois que la majorité des événements observés au puy de Dôme ne le sont pas simultanément à Opme, et que l'altitude favorise donc le processus. Au Népal, ce phénomène est fortement lié aux vents de pente. Ces vents apportent un air chargé en précurseurs gazeux anthropiques de la vallée qui en se diluant avec la faible concentration de particules de la troposphère libre ($\sim 550 \text{ \# cm}^{-3}$) favorise la formation de nouvelles particules.

Enfin, d'un point de vue plus théorique, l'instrumentation AIS + SMPS permet, à partir de la formation continue des particules, de déterminer des taux de croissance moyens. Au puy de Dôme ce taux de croissance est de $5,5 \pm 3,5 \text{ nm h}^{-1}$, en accord avec ceux habituellement observés (Kulmala et al. 2004a) et le taux de formation de particules à 15 nm obtenu est de

$0,5 \pm 0,5 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Au Népal, nous calculons un taux de croissance de $1,8 \pm 0,7 \text{ nm h}^{-1}$ et un taux de formation variant de $0,14 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $0,20 \text{ \# cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ selon la saison.

Si ces résultats sont extrêmement satisfaisants de notre point de vue, il est clair que certaines questions restent en suspend et devront dans le futur être abordées. Nous pouvons, grâce à l'AIS / NAIS et au nanoSMPS détecter les événements de nucléation dès les premiers moments mais en revanche nous ne connaissons pas la composition chimique de ces nouvelles particules. Certains composés organiques volatils sont connus pour former des nouvelles particules par ozonolyse, comme par exemple les terpènes. Il est clair que l'identification des précurseurs est un premier élément de perspectives suite à cette thèse. Cette identification pourrait être faite en atmosphère naturelle à partir de mesures PRTR – MS par exemple, qui manquent cruellement sur nos sites d'observation. Le lien entre la nature chimique des précurseurs et la formation de nouvelles particules peut aussi être appréhendé par des mesures en chambre de simulation. De fait, nous avons eu l'occasion de collaborer avec le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, LISA, de l'université de Créteil, pour déterminer l'influence des ions sur l'efficacité et le taux de croissance de la nucléation à partir de l'ozonolyse du sabinène (monoterpène bicyclique, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Nous avons constaté que, suivant le type de production de l'ozone (décharge corona ou photolyse du dioxygène), le rendement de la nucléation n'est pas le même. Les ions et les radicaux produits par les deux méthodes sont différents, et viennent perturber les premières étapes de la nucléation et modifier le rendement de production de SOA. Ce système est relativement simple avec peu de composés différents, ceci nous montre l'importance de bien connaître, non seulement les précurseurs gazeux, mais aussi les conditions initiales de noyaux de nucléation disponibles pour étudier les mécanismes impliqués dans la formation de nouvelles particules.

Enfin, ce travail de thèse est limité aux aspects expérimentaux mais il est clair que, une fois les mécanismes identifiés, la modélisation permettra, dans un premier temps, de les valider à partir des mesures effectuées sur le terrain et en chambre de simulation et, dans un deuxième temps, d'étudier ces phénomènes sur de plus grandes échelles pour mieux quantifier l'impact de la nucléation sur le spectre dimensionnel des aérosols dans l'atmosphère. La fréquence des événements de nucléation, que se soit au puy de Dôme ou au pied de l'Everest, montre que ce phénomène prend une part importante dans la concentration totale des aérosols et que son influence sur le bilan radiatif et le climat ne peut pas être anodine.

7. Références :

- Aitken, J. A. (1897). On some nuclei of cloudy condensation. Transactions of the Royal Society, XXXIX.
- Baltensperger, U., Gaggeler, H. W., Jost, D. T., Lugauer, M., Schwikowski, M., Weingartner, E., & Seibert, P. (1997). Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *Journal of Geophysical Research D*, 102, 19707–19715.
- Berresheim, H., Elste, T., Tremmel, H. G., Allen, A. G., Hansson, H.-C., Rosman, K., Dal Maso, M., Mäkelä, J. M., Kulmala, M. and O'Dowd, C. D. (2002). Gas-aerosol relationships of H₂SO₄, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 8100, doi:10.1029/2000JD000229.
- Bonasoni et al. (2008) The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements. *Science of the Total Environment*, Vol. 391, Issues 2-3, 252-261.
- Brunekreef, B. & Holgate, S. T. (2002). *Air pollution and health*. Lancet, 360, 1233-42.
- Curtius, J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C. R. Physique*, doi:10.1016/j.crhy.2006.10.018.
- Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P. P. & Lehtinen K. E. J. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Env. Res.* 10: 323–336.
- Fernandez de la Mora, J., Thomson, B. A. and Gamero-Castaño, M. (2005). Tandem Mobility Mass Spectrometry Study of Electrosprayed Tetraheptyl Ammonium Bromide Clusters. *J Am Soc Mass Spectrom*, 16, 717–732
- Fiedler, V., Dal Maso, M., Boy, M., Aufmhoff, H., Hoffmann, J., Schuck, T., Birmili, W., Hanke, M., Uecker, J., Arnold, F., Kulmala, M. (2005). The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1773–1785.
- Friedlander, S. K. (1977). Smoke, dust and haze – fundamentals of aerosol dynamics. John Wiley and sons, New York.
- Fuchs N. A. (1963). On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere. *Geofis. Pura Appl.*, 56, 185
- Fuchs N.A. & Sutugin A.G. (1970). Highly dispersed aerosols. Ann Arbour Science Publishers, Ann Arbour, London

- Hirsikko A., Laakso L., Horrak U., Aalto P., Kerminen V.-M. & Kulmala M. (2005). Annual and size dependant variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest. *Boreal Environment Research*, 10, 357-369.
- Hirsikko A., Bergman T., Laakso L., Dal Maso M., Riipinen I., Horrak U., & Kulmala M. (2007). Identification and classification of the formation of intermediate ions measured in boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 201–210.
- Ito T. (1993). Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus* 45: 145–159
- Keil, A., Wendisch, M. (2001). Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds. *J. Aerosol Sci.* 32: 649-660.
- Kerminen, V.-M. (1999). Roles of SO₂ and secondary organics in the growth of nanometer particles in the lower atmosphere. *J. Aerosol Sci.* Vol. 30, No. 8, pp. 1069-1078
- Kulmala, M., Toivonen, A., Mäkelä, J. M., & Laaksonen, A. (1998). Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus B*, 50, 449–462.
- Kulmala, M., Dal Maso, M., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., and O'Dowd, C. D. (2001). On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B*, 53B, 479-490.
- Kulmala, M., Hämeri, K., Aalto, P., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Douglas Nilsson, E., Buzorius, G., Rannik, U., Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H. C., Viisanen, Y., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D. (2001b). Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *Tellus B*, 53, 324–343
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W. & McMurry, P.H. (2004a). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35: 143–176.
- Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D. (2004b). Organic aerosol formation via sulphate cluster activation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04205, doi:10.1029/2003JD003961.
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K. E. J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M. and Tammet, H. (2004c). Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2553–2560
- Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D. (2004d). Organic aerosol formation via sulphate cluster activation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04205, doi:10.1029/2003JD003961.
- Laakso, L., Anttila, T., Lehtinen, K. E.J., Aalto, P. P., Kulmala, M., Hörrak, U., Paatero, J., Hanke, M. and Arnold F. (2004). Kinetic nucleation and ions in boreal forest particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2353–2366

- Laakso, L., Grönholm, T., Kulmala, L., Haapanala, S., Hirsikko, A., Lovejoy, E. R., Kazil, J., Kurtén, T., Boy, M., Nilsson, E. D., Sogachev, A., Riipinen, I., Stratmann, F. & Kulmala, M. (2007). Hot-air balloon as a platform for boundary layer profile measurements during particle formation. *Boreal Env. Res.* 12: 279–294.
- Lee, S., and Kamens, R. M. (2005). Particle nucleation from the reaction of alpha-pinene and O₃. *Atmospheric Environment*, 39, 6822–6832
- Lyubovtseva, Y. S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Bonn, B., Keronen, P. & Kulmala, M. 2005: Seasonal variations of trace gases, meteorological parameters, and formation of aerosols in boreal forests. *Boreal Env. Res.* 10: 493–510.
- Mäkelä, J. M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., & Kulmala, M. (1997). Observations of ultrafine particle formation and growth in boreal forest. *Geophysical Research Letters*, 24, 1219–1222.
- Marmer, E. and Langmann B. (2007). Aerosol modeling over Europe: 1. Interannual variability of aerosol distribution, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S15, doi:10.1029/2006JD008113.
- Nishita, C, Osada, K, Kido, M, Matsunaga, K, and Iwasaka Y (2008). Nucleation mode particles in upslope valley winds at Mount Norikura, Japan: Implications for the vertical extent of new particle formation events in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, 113, D06202, doi:10.1029/2007JD009302
- Nyeki S., F. Li, E. Weingartner, N. Streit, I. Colbeck, H.W. Gäggeler, U. Baltensperger (1998). The background aerosol size distribution in the free troposphere: An analysis of the annual cycle at a high-alpine site, *J. Geophys. Res.* 103, 31749-31762.
- O'Dowd, C. D., McFiggans, G., Greasey, D. J., Pirjola, L., Hoell, C., Smith, M. H., Allan, B. J., Plane, J. M. C., Heard, D. E., Lee, J. D., Pilling, M. J., & Kulmala, M. (1999). On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *Geophysical Research Letters*, 26, 1707–1710.
- Peineke, C., Attoui, M.B., Schmidt-Ott, A. (2006). Using a glowing wire generator for production of charged, uniformly sized nanoparticles at high concentrations. *Journal of Aerosol Science*, 37, 1651 – 1661.
- Petersen, D., Ortner, R., Vrtala, A., Wagner, P. E., Kulmala, M., and Laaksonen, A. (2001). Soluble-insoluble transition in binary heterogeneous nucleation. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 225 703–225 706.
- Pirjola, L., and Kulmala, M. (2001) Development of particle size and composition distributions with a novel aerosol dynamics model. AEROFOR2. *Tellus 53B*, 491–509.
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, Mihalopoulos, W. N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., and Wiedensohler A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical

- characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 16, 2579-2595.
- Rosser, S. and de la Mora, J. Fernández (2005). Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. *Aerosol Science and Technology*, 39:12, 1191 – 1200.
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York.
- Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kerminen, V.-M. & Kulmala, M. 2005: Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä, southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Env. Res.* 10: 479–491.
- Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Mann, G. W. and Sihto, S.-L. (2006). The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5631–5648
- Stanier, C., Khlystov, A., and Pandis, S.N. (2004). Nucleation Events during the Pittsburgh Air Quality Study: Description and Relation to Key Meteorological, Gas Phase, and Aerosol Parameters. *Aerosol Science and Technology*, 38(S1): 253-264.
- Stieb, D. M., Judek, S., & Burnett, R. T. (2002). Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: Effects of gases and particles and their influence of cause of death, age and season. *Journal of Air & Management Association*, 52, 470–484.
- Stratmann, F., Siebert, H., Spindler, G., Wehner, B., Althausen, D., Heintzenberg, J., Hellmuth, O., Rinke, R., Schmieder, U., Seidel, C., Tuch, T., Uhrner, U., Wiedensohler, A., Wandinger, U., Wendisch, M., Schell, D., and Stohl, A. (2003). New-particle formation events in a continental boundary layer: First results from the SATURN experiment, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 1693-1731.
- Suni, T. Kulmala, M., Hirsikko, A., Bergman, T., Laakso, L., Aalto, P. P., Leuning, R., Cleugh, H., Zegelin, S., Hughes, D., van Gorsel, E., Kitchen, M., Vana, M., Hörrak, U., Mirme, S. Mirme, A., Sevanto, S., Twining, J. and Tardos, C. (2008). Formation and characteristics of ions and charged aerosol particles in a native Australian Eucalypt forest. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 129–139
- Tammet H. (1995). Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions. *Journal of Aerosol Science*, 26, 459–475.
- Twohy, C. H., Clement, C. F., Gandrud, B. W., Weinheimer, A. J., Campos, T. L., Baumgardner, D., Brune, W. H., Faloona, I., Sachse, G. W., Vay, S. A., & Tan, D. (2002). Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere. *Journal of Geophysical Research* D, 107, doi: 10.1029/2001JD000323.
- Väkevä, M., Hämeri, K., Puhakka, T., Nilsson, E. D., Hohti, H., & Mäkelä, J. M. (2000). Effects of meteorological processes on aerosol area particle size distribution in an urban background. *Journal of Geophysical Research* D, 105, 9807–9821.

- Vana, M., Mordas, G., Mirme, A. & Kulmala, M. (2006). Calibration and data evaluation of the Air Ion Spectrometer, comparison with the Balanced Scanning Mobility Analyser. *Report Series in Aerosol Science* 81B, 634–638.
- Venzac, H., Sellegri, K., Laj, P. (2007) Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France. *Boreal Env. Res.*, 12: 345–359
- Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., and Jefferson, A. (1997). Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research* D, 102, 4375–4385.
- Weingartner, E., S. Nyeki, and U. Baltensperger, Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750$ nm) at a high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), *J. Geophys. Res.*, 104, 26809-26820, 1999
- Wichmann, H.-H. & Peters, A. (2002). Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 358, 2751–2769.
- Wiedensohler, A. (1988). An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19, 387-389.
- Woo, K. S., Chen, D. R., Pui, D. Y. H., & McMurry, P. H. (2001). Measurements of Atlanta aerosol size distributions: Observations of ultrafine particle events. *Aerosol Science and Technology*, 34, 75–87
- Zhang, K. M. and Wexler, A. S. (2002). A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei. *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2002JD002180.
- Zhang, Q., Stanier, C. O., Canagaratna, M. J., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Pandis S. N., Jimenez, J. L. (2004). Insights into the Chemistry of New Particle Formation and Growth Events in Pittsburgh Based on Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4797-4809.

8. Table des figures, schémas et tableaux :

<i>Figure 1.1.-1 Les différents modes de particule atmosphérique possible</i>	<i>12</i>
<i>Figure 1.1.-2 Schématisation de la formation de nanoparticules par nucléation homogène, puis de leur croissance par nucléation hétérogène.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure 2.1-1 Variation de l'énergie libre en fonction du rayon des particules (Curtius 2006).....</i>	<i>18</i>
<i>Figure 2.2-1 Mesure d'un évènement de nucléation à Hyytiälä, Kulmala et al. 2004c</i>	<i>23</i>
<i>Figure 2.2-2 Détermination du taux de croissance pour une journée de nucléation à Hyytiälä, Kulmala et al. 2004c.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 3.1.2-1 Localisation de l'observatoire au Népal.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 3.1.2-2 Station de mesure du Népal 5079 m.....</i>	<i>28</i>
<i>Schéma 3.2.1-1 Schéma de fonctionnement du SMPS.....</i>	<i>30</i>
<i>Schéma 3.2.1-2- Schéma de fonctionnement de l'AIS.....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau 3.2.1-2 Conversion mobilité - diamètre d'après l'inversion de Tammet.....</i>	<i>36</i>
<i>Figures 3.2.1-1 Photos des divers éléments constituant l'AIS.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 3.2.2-1 Comparaison SMPS / DMPS pour la mesure du sulfate d'ammonium.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 3.2.2-2 Comparaison SMPS LaMP / SMPS TSI.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 3.2.2-3 Comparaison SMPS LaMP / SMPS Finlande</i>	<i>40</i>
<i>Figure 3.2.2-4 Courbe d'efficacité du CPC 3010.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau 3.2.2-1 Mesure de la haute tension du DMA.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 3.2.2-5 Mesure du PSL 199 ± 7 nm.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 3.2.2-6 Comparaison entre la concentration totale obtenue par le SMPS et un CPC 3010 le 07/02/08 ..</i>	<i>44</i>
<i>Figure 3.2.2-7 Comparaison AIS / DMA de type Vienna haute résolution.....</i>	<i>46</i>
<i>Figures 3.2.2-8 Comparaison AIS / NAIS au puy de Dôme</i>	<i>47</i>
<i>Figure 3.2.2-9 Comparaison AIS / NAIS au laboratoire.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 3.2.2-10 Comparaison des spectres dimensionnels du SMPS et du NAIS, journée du 15 juin 2007, moyenne de 9 à 18h.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 3.2.2-11 Validation du WAI.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 3.2.2-12 Limite du WAI.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 3.2.2-13 Efficacité du WAI pour des vents supérieurs à $7-8 \text{ m s}^{-1}$.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 3.2.2-2 Occurrence de la présence de gouttelette avec des vitesses de vent supérieures ou inférieures à 5 m s^{-1}</i>	<i>53</i>
<i>Article 1 Table 1. Parameters resulting from the log normal fitting procedure on the average daytime (06:00 to 19:00 UTC) and nighttime (00:00 to 06:00 UTC) SMPS size distribution lognormal parameters calculated for each season from January 2006 to December 2007.</i>	<i>77</i>
<i>Article 1 Table 2. Free tropospheric/residual layer nighttime size distribution lognormal parameters for marine, continental and regional air masses under summer and winter conditions calculated on the SMPS one-hour average SMPS size distributions from January 2006 to December 2007.</i>	<i>77</i>
<i>Article 1 Figure 1a. Monthly median total number particle concentrations ($D_p > 10 \text{ nm}$), 25-75th percentile and minimum-maximum ranges over the 2002-2007 period.....</i>	<i>78</i>

Article 1 Figure 1b. Nighttime and daytime monthly median total number particle concentrations ($D_p > 10$ nm) over the 2002-2007 period.....	78
Article 1 Figure 2. Median diurnal variations (from 00:00 to 24:00 UTC) of total number concentrations obtained from CPC concentration calculated for each season over the 2002-2005 and 2007 period.....	79
Article 1 Figure 3. Nighttime and daytime median size distribution for each season calculated over the January 2006-December 2007 period, nighttime = 00:00 to 06:00 UTC; daytime = from 06:00 to 19:00 UTC.	79
Article 1 Figure 4. Median diurnal variation of the aerosols number size distribution for each season calculated from SMPS measurements over the January 2006-december2007 period. The X axis corresponds to 00:00 UTC to 24:00 UTC, the Y axis corresponds to aerosol size (from 10 to 700 nm) and the colour bar represents the normalized concentration ($dN/d\log D_p$). The total concentration is shown as black line (right axis).	80
Article 1 Figure 5. Diurnal variation of the boundary layer height (computed with ECMWF for the year 2006) averaged for the four seasons, with the variability within each season indicated as standard deviation.....	81
Article 1 Figure 6. Frequency distribution of three-days back trajectories arriving at the puy de Dôme station, calculated using HYSPLIT for summer and winter over the 2003-2006 period on a day-to-day basis at 00:00 UTC.....	81
Article 1 Figure 7. Puy de Dôme median particle number concentrations during winter and summer according air masse origin (defined by trajectory path) over the 2003-2006 period.	82
Article 1 Figure 8. Nighttime median size distribution and 25-75th percentile ranges for (a) marine, (b) continental, and (c) regional air masses during winter and summer. See text for the definition of marine, continental and regional air masses.	82
Article 2 Fig. 1. Example of class 1 event: burst of ions without particle formation. The growth of ions stops at approximately 4 nm. A high concentration of small ions < 2 nm (small positive ions are larger than the negative) can be seen.	90
Article 2 Fig. 2. Example of the class 2 event: nucleation without an ion burst. No ions between 1 and 10 nm were detected.	90
Article 2 Fig. 3. Example of the class 3 event: concentration of small ions increased at 13:00. The growth of ions is quite visible although there were no intermediate ions around 2-3 nm.	91
Article 2 Fig. 4. The same day as Fig. 3 but measured with the twin-SMPS. No particles were detected below 4 nm. For this nucleation event there was a significant lack of ions/particles between 1 and 4-5 nm.	91
Article 2 Fig. 5. Example of the class 4 event: continuous growth of ions with particles formation.	92
Article 2 Fig. 6. Example of the growth rate determination for a class 4 event.....	93
Article 2 Fig. 7. Comparison between negative and positive ion size distributions (average over half an hour with standard deviation) for a class 4 nucleation event. The total particle number concentration measured with the twin-SMPS is also shown for a comparison.	93
Article 2 Fig. 8. Concentrations of positive and negative ions between 0.4 and 1.4 nm for April 2006. Indicated at the top are the days when different classes of nucleation were detected (and the kind of particle formation).	94
Article 2 Fig. 9. Variability of intermediate ion concentrations for (a) March, (b) April and (c) May. Depicted at the top of the pictures are the days when nucleation was detected (and the kind of particle formation).....	96
Article 2 Fig. 10. Contaminated data due to local pollution.....	96
Article 2 Fig. 11. Variability of large ion (6-44 nm) concentrations measured by the AIS during March 2006. .	97
Article 2 Fig. 12. Relationship between the condensational sink and cluster and intermediate ions for the three-month period.	98
Article 2 Fig. 13. Relationship between the condensational sink and intermediate ions separately for March, April and May.	98
Article 2 Fig. 14. Median of the condensational sink for the different event classes	99
Article 2 Fig. 15. Median of the relative humidity for the different event classes.....	100

<i>Article 2 Fig. 16. Median number concentrations during cloudy conditions (relative humidity =100%) and clear-sky conditions (relative humidity <100%) at the puy de Dome station for a) cluster ions (<1.4 nm) and b) intermediate ions (1.4-6 nm).</i>	101
<i>Figure 4.3.1-1 Fréquence des classes d'évènements selon les mois.</i>	107
<i>Figures 4.3.1-2 Quartiles des paramètres météorologiques calculés pour les différentes classes de nucléation à partir des moyennes journalières de 9h à 19h</i>	109
<i>Figures 4.3.1-3a Rétrotrajectoire à 3 jours</i>	112
<i>Figures 4.3.1-3b Rétrotrajectoire à 3 jours, pourcentage par rapport à toutes rétrotrajectoires confondues, évènements de nucléation ou non.</i>	113
<i>Figure 4.3.2-1 Détermination du growth rate à l'aide de l'AIS / NAIS</i>	115
<i>Figure 4.3.2-2 Détermination du dN/dt, pour le 17/04/07</i>	116
<i>Figure 4.3.2-3 Calcul du puit de coagulation</i>	117
<i>Figure 4.3.3-1 Analyse du LWC pour l'année 2007 au puy de Dôme</i>	118
<i>Figure 4.3.3-2 Rayonnement visible solaire pour l'année 2007</i>	119
<i>Figure 4.3.3-3a Clusters et ions intermédiaires positifs pour des valeurs $LWC>0$, comparé avec les quartiles obtenus avec $LWC=0$ (données pour $LWC>0$ obtenues en 2006 et 2007)</i>	120
<i>Figure 4.3.3-3b Clusters et ions intermédiaires négatifs pour des valeurs $LWC>0$, comparé avec les quartiles obtenus avec $LWC=0$ (données pour $LWC>0$ obtenues en 2006 et 2007)</i>	120
<i>Figure 4.3.3-4 Apparition d'un mode ultrafin dans un nuage les 29 et 30 Aout 2007. En blanc le LWC et en noir l'HR.</i>	122
<i>Figure 4.3.3-5 Paramètres mesurés lors de la journée du 29 Août 2007.</i>	123
<i>Figure 4.3.3-6 Mesures avec l'AIS le 29 Août 2007</i>	124
<i>Figure 4.3.3-7 Apparition d'un mode ultrafin autour d'un nuage observé à partir des mesures SMPS (panel de gauche) et à partir des mesures NAIS (panel de droite).</i>	125
<i>Figure 4.3.3-8 Paramètres mesurés lors de la journée du 06 Mai 2007.</i>	126
<i>Figure 4.3.4-1 Evènements de nucléation observés à Opme et au puy de Dôme en même temps.</i>	127
<i>Figure 4.3.4-2 Paramètres météorologique mesurés au puy de Dôme et à Opme.</i>	128
<i>Figure 4.3.4-3 Rapport de mélange sur les 2 sites pour le 20/17/2007 et concentration des particules de 10 à 20 nm au puy de Dôme.</i>	129
<i>Figure 4.3.4-4 Comparaison des rapports de mélange entre les Cézeaux et Opme</i>	129
<i>Figure 4.3.4-5 Comparaison des rapports de mélange entre le puy de Dôme et Opme</i>	130
<i>Article 3 Figure 1. Location of the ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory (Nepal, 27.95N, 86.82E, 5079 m a.s.l.) and the Asian Brown Cloud extension over the South East Asia (image acquired by MODIS/Terra satellite on December 4, 2001)</i>	136
<i>Article 3 Figure 2. Seasonal behaviour of the 5-day centred means of daily total precipitation averaged over 1994 - 1999 (white circles, adapted from Bollasina et al., 2002) and as calculated for 2006 at the ABC-Pyramid Observatory (grey squares). Black circles denote the mean onset (June 12) and decay (October 5) of the summer monsoon as deduced by Bollasina et al. (2002).</i>	139
<i>Article 3 Figure 3. Meteorological parameter variations (30-minute average) during March – August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory. Precipitation and relative humidity (upper), temperature and pressure (centre), wind speed and direction (lower). Grey dots are scaled on the right axis, the black-ones on the left axis.</i>	140
<i>Article 3 Table 1. Statistics of meteorological parameters at the ABC-Pyramid Observatory for the premonsoon and monsoon periods.</i>	141

<i>Article 3 Figure 4. PM10 (black dots) and PM1 (grey dots) 1-minute average concentrations during March - August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory.</i>	<i>141</i>
<i>Article 3 Figure 5. PM10 daily averaged values measured at the ABC-Pyramid Observatory (black) and in Kathmandu-Thamel site (grey; data provided by the Nepalese Ministry for Population and Environment).</i>	<i>142</i>
<i>Article 3 Figure 6. Black carbon 1-minute average concentrations during March - August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory.</i>	<i>142</i>
<i>Article 3 Figure 7. Monthly averages (white columns) and standard deviations (black lines) of aerosol optical depth at 500 nm (AOD, left), 440-870 nm Angstrom coefficient (Angstrom, centre) and precipitable water (PW, right) measured at the AERONET ABC-Pyramid Observatory station of EV-K2-CNR, in the period March-October, 2006.</i>	<i>144</i>
<i>Article 3 Figure 8. Ozone 30-minute average concentrations during March-August 2006 at the ABC-Pyramid Observatory.</i>	<i>145</i>
<i>Article 3 Figure 9. Mixing ratios for selected halogenated gases (HFC 152 for Kyoto gases, halon 1211 for Montreal gases and CH3Br for methyl halides) recorded in the period February - August 2006 at the Himalayan site (crosses, ABC-Pyramid Observatory) compared with those recorded in a European Continental site (circles, "O. Vittori" Mt. Cimone station).</i>	<i>147</i>
<i>Article 4 Table 1: frequency of occurrence of ultrafine particle events by days, 10-20 nm particles concentration for non event days and ultrafine particles mode apparition days and mean new particle number concentration formation rate for all days (J_{10}) and for ultrafine particle events days (J_{10} ultrafine events).</i>	<i>168</i>
<i>Article 4 Figure 1. Mean diurnal variation of the aerosol size distribution detected from 10 to 700 nm (upper panels) and total concentration (lower panels), averaged for the four seasons (a) Pre-Monsoon (b) Monsoon (c) Post-Monsoon and (d) Dry season.</i>	<i>168</i>
<i>Article 4 Figure 2. Mean diurnal variation of ultrafine particles of diameter comprised between 10nm and 20nm (plain line) and eqBC (dotted line) during days with unequivocal new particle formation events (black) and during days without new particle formation events (grey).</i>	<i>169</i>
<i>Article 4 Figure 3. Time series of the aerosol size distribution (upper panel) and ion size distribution (middle panel) during the pilot study. The lower panel shows the diurnal variation of the ions and charged fraction of the particles detected between 0.4 and 40 nm during a new particle formation event in March 2007.</i>	<i>169</i>
<i>Article 4 Supplementary Figure. Standard deviation relative to the mean diurnal size distribution (Standard/Mean) calculated over each season.</i>	<i>170</i>

9. Annexe

Annexe 1 :

Results of air ion spectrometer (AIS) calibration and intercomparison workshop

E. Asmi¹, M. Sipilä¹, S. Gagne¹, H.E. Manninen¹, K. Lehtipalo¹, K. Neitola¹, J. Vanhanen¹, A. Mirme², S. Mirme², E. Tamm², M. Attoui³ and M. Kulmala¹

¹Department of Physics, University of Helsinki, P.O. Box 64, FI-00014, Helsinki, Finland

²Institute of Environmental Physics, University of Tartu, Ülikooli 18, EE-50090, Tartu, Estonia

³Département de Physique Université Paris XII, Faculté des Sciences et Technologie, Paris, France

Keywords: Aerosol instrumentation, aerosol measurement, charged particles, ions, monodisperse standards.

Air ion spectrometer (AIS) measures mobility distributions of atmospheric ions. An updated version of AIS is neutral air ion spectrometer (NAIS), which additionally measures neutral particles down to about 2 nm. The AIS is developed and manufactured by Airel ltd, a spin-off company of the University of Tartu. It is still a relatively new instrument as the first AIS was completed in year 2003. However, (N)AISs are already widely used. They have been used for example to examine atmospheric new particle formation and contribution of ions (e.g. Kulmala *et al.*, 2007). Thus, for the reliability of the data, it is of major importance to calibrate all (N)AISs using the same standards. Currently, there are 11 (N)AISs in the world and 10 of them attended to this 1st AIS/NAIS intercomparison and calibration workshop in Helsinki during January and February 2008.

Calibrations began with flow rate calibrations and careful checking of proper operation of each instrument. After that the mobility responses to small ions were checked using a high resolution Herrmann-DMA, based on the design by De La Mora and Eichler (Herrmann *et al.*, 2000). Five monodisperse peaks per polarity from three different mobility standards were selected as ion sources between mobilities 2 and 0.5 cm² V⁻¹ s⁻¹ (Ude & Fernández de la Mora, 2005). (N)AISs responses to bigger, above 4 nm, particles and ions were measured with silver particles using a tube furnace and a Hauke-type DMA. Three instruments went also through a more detailed calibration of spectrometer transfer functions. For this we used a tube furnace to produce silver and sucrose particles coupled with high flow and high resolution Attoui-DMA. In addition, all (N)AISs were intercompared to each others.

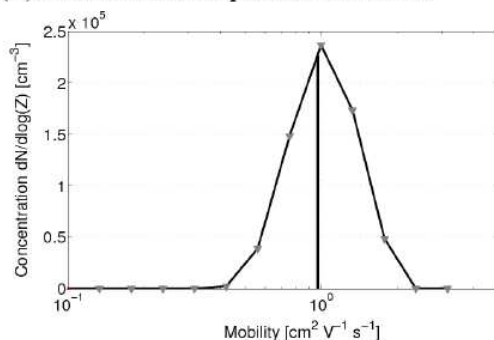


Figure 1. Positive THAB monomer of mobility 0.97 cm² V⁻¹ s⁻¹ measured with NAIS1.

Mobility responses of the (N)AISs were good. Only minor differences between instruments were found in the width and shape of the ion distribution. The sharp ion peak broadened in (N)AISs to 4-6 channels. One example of tetra-heptyl ammonium bromide (THAB) monomer (mobility 0.97 cm² V⁻¹ s⁻¹) measurement with NAIS1 is given in Fig. 1.

Mobility standard calibrations can also be used to compare the (N)AIS ion concentrations with aerosol electrometer (AE, TSI model 3068B) concentrations in measured mobility range (~2 – 0.5 cm² V⁻¹ s⁻¹). Concentration response of each instrument appeared to be quite good in cluster ion sizes (Fig. 2).

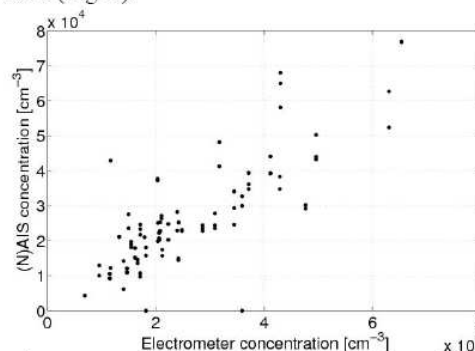


Figure 2. Overview of different (N)AIS positive ion concentrations versus electrometer concentrations measured during mobility standard calibrations.

These preliminary results should only be taken as indicative. However, it was promising that no major differences were found between (N)AISs and final mobility and also concentration responses are expected to be in acceptable limits.

Herrmann, W., Eichler, T., Bernardo, N. & Fernández de la Mora, J. (2000) *Abstract to the annual conference of the AAAR*, St. Louis, MO, 6-10 October 2000.

Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J., & Kerminen, V.-M. (2007) *Science*, 318, 89-92; published online 24 August 2007 (10.1126/science.1144124).

Ude, S. & Fernández de la Mora, J. (2005). *J. Aerosol Science*, 36, 1224-1237.

Résumé :

Elément essentiel de la composition atmosphérique, les particules jouent un rôle important tant sur la qualité de l'air que sur le bilan radiatif de la Terre. Ce travail de thèse est une contribution à une meilleure compréhension des mécanismes de formation par nucléation de nouvelles particules dans l'atmosphère naturelle. Il est orienté vers l'observation des premiers instants de la formation des particules, associée à la connaissance des conditions environnementales ayant favorisé ou limité son développement. Cette étude expérimentale est basée sur un ensemble de mesures longue durée sur deux sites d'altitude : le puy de Dôme (1465m, France) et l'observatoire ABC-Pyr, situé au pied de l'Everest (5079m, Népal). Nous avons dans un premier temps caractérisé l'aérosol présent sur le site du puy Dôme, et observé une forte variabilité saisonnière des concentrations, avec un maximum en été. Nous proposons des spectres dimensionnels représentatifs de chaque type de masse d'air (marine, continentale, régionale) en conditions de fond. La variabilité de la composition de l'atmosphère sur le site de ABC-Pyr apporte également des informations nouvelles sur le bruit de fond dans la Troposphère et l'influence des transports local/régional et longue distance. Sur les deux sites, on observe pour la première fois en haute altitude une fréquence élevée d'événements de nucléation. Une étude statistique montre que les processus photochimiques favorisent la nucléation et la croissance et que l'effet des nuages est également important, mais plus complexe. Le transport en altitude semble être, dans nos études, un processus favorisant les événements de nucléation. Nous constatons que ce phénomène a une extension spatiale importante et que son influence sur le bilan radiatif et le climat ne peut pas être anodine.

Mots-clé : aérosols, nucléation, haute altitude

Summary :

As an essential part of the atmosphere, aerosol particles play an important role both on the air quality than on the earth radiative budget. This work is a contribution to a better understanding of the formation mechanisms of new particles by nucleation in the natural atmosphere. Our approach is orientated to the observation of the first steps of the particles formation, associated to a study of the environmental conditions which favoured or limited its development. This experimental study is based on a long data set at two high elevation sampling sites: the puy de Dôme (1465 m a.s.l., France) and the ABC-Pyr observatory, located at the Everest foot (5079 m a.s.l.). First, we characterize the puy de Dôme aerosol physical properties, and observe that the concentrations show a high seasonal variability, with a maximum in summer. We propose representative size distribution for different air mass types (marine, continental, regional) under background conditions. The atmospheric composition variability on the ABC-Pyr site also brings new information about the troposphere background and the local/regional and long distance transport influence. At the two sites, a high nucleation event frequency is observed for the first time at high altitudes. A statistical study shows that photochemistry has an important impact on nucleation and growth and that cloud also have a significant effect which is more complex. The altitude seems to be, in our studies, a location which favours nucleation events. We note that this phenomenon has a high spatial extension and its influence on the radiative balance and climate cannot be anodyne.

Key-Words : aerosols, nucleation, high altitude